

DEC 4 - 1935

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, W. Pauli, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

66. Band, 4. Heft

(Mit 9 Textfiguren)

(Ausgegeben im Oktober 1935)



Leipzig 1935

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A G
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

Inhalt.

Seite

<i>Kohlrausch K. W. F. und Ypsilanti Gr. Prinz</i> , Studien zum Raman- effekt. XLV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehr- fach substituierte Benzole VII.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 3. 7. 35.)	285
<i>Reitz A. W. und Ypsilanti Gr. Prinz</i> , Studien zum Raman- effekt. XLVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substitu- ierte Benzole VIII.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 3. 7. 35.)	299
<i>Pongratz A. und Seka R.</i> , Studien zum Raman- effekt. XLVII. Das Raman- spektrum organischer Substanzen. (Benzolpolykarbonsäureester.) (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 3. 7. 35.)	307
<i>Kohlrausch K. W. F. und Stockmair W.</i> , Studien zum Raman- effekt. XLVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Kern- substituierte Benzoesäureäthylester.) (Mit 2 Textfiguren.) (Einge- gangen am 3. 7. 35.)	316
<i>Späth E. und Becke F.</i> , Über die Trennung der Anhaloniumbasen. (15. Mitteilung über Kakteenalkaloide.) (Eingegangen am 4. 7. 35.) . .	327
<i>Klemenc A., Wechsberg R. und Wagner G.</i> , Zur Kenntnis der Darstellung des Kohlensuboxydes. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)	337
<i>Machek G.</i> , Über die Einwirkung von aromatischen Sulfo- und Oxysulfo- säuren auf α - und β -Aminosäuren. (2. Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)	345

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

<i>Kohn M.</i> , Einwirkung von Oxalaten auf die blauen Eisenzyanverbindungen. (6. Mitteilung über Eisenzyanverbindungen.) (Eingegangen am 4. 7. 35.)
<i>Franke A., Kroupa A. und Schmid O.</i> , Studien über 1,4- und 1,5-Oxydover- bindungen. Synthese des 1,5-Oxidodekans. (Eingegangen am 15. 7. 35.)
<i>Brunner O. und Grof F.</i> , Zur Kenntnis der Mäthyläthyl-naphtaline III. Synthese des 2-Methyl-6-äthyl-naphtalins. (Eingegangen am 22. 7. 35.)
<i>Brunner O. und Wiedemann G.</i> , Über die Synthese einiger Octadecylalkohole mit verzweigter Kette. (Eingegangen am 22. 7. 35.)
<i>Dostal H.</i> , Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen: Isomeri- sation bei bimolekularer Keimbildung. (Eingegangen am 24. 7. 35.)
<i>Waldschmidt-Leitz E.</i> , Über die Struktur der einfachen Eiweißkörper. (Ein- gegangen am 11. 9. 35.)
<i>Karrer P.</i> , Vitamine A, C, B ₂ . Konstitution und Konstitutionsspezifität der Wirkung. (Eingegangen am 21. 9. 35.)
<i>Brauer G. und Weinmann K.</i> , Notitz über die Zersetzungsdestillation von ölsaurem und undecylensaurem Kalzium. (Eingegangen am 11. 10. 35.)
<i>Riesz E.</i> , Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung. (8. Mit- teilung.) (Eingegangen am 11. 10. 35.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet
die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften.
Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademie-
kanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlag-
seite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

XL

X. C₈H₈
Substa
stellun
(o, m,
(o, m,
Fluor
sind
tren,
Von
enten
62 V
samm

Verzei

J

OH
NH
CH
CN
F
Cl
Br
J

Chem

Mo

Studien zum Ramaneffekt

XLV¹. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole VII)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

GR. PRINZ YPSILANTI

Aus dem Physikalischen Institut der Technisch-montanistischen
Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Die Untersuchungen an zweifach substituierten Benzolen $X.C_6H_4.Y$ wurden fortgesetzt und die Ramanspektren der folgenden Substanzen aufgenommen: $Br.C_6H_4.NH_2$ (in Ortho-, Meta-, Parastellung); Bromphenol $Br.C_6H_4.OH(o, p)$; Brombenzonitril $Br.C_6H_4.CN(o, m, p)$; Bromfluorbenzol $Br.C_6H_4.F(p)$; Dibrombenzol $Br.C_6H_4.Br(o, m, p)$; Bromjodbenzol $Br.C_6H_4.J(p)$; Fluoranilin $F.C_6H_4.NH_2(p)$; Fluorjodbenzol $F.C_6H_4.J(p)$; Fluoroxybenzol $F.C_6H_4.OH(p)$. Dies sind 16 unseres Wissens bisher noch unbekannte Schwingungsspektren, für die die Zahlenwerte im Anhang zusammengestellt sind. Von den disubstituierten Benzolen mit relativ einfachen Substituenten X ($X = NH_2, OH, CH_3, F, CN, Cl, Br, J$) wurden somit bisher 62 Vertreter untersucht, die im Schema der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Tabelle 1.

Verzeichnis der untersuchten, in *o*-, *m*-, *p*-Stellung disubstituierten Benzole.

$J \backslash X$	OH	NH_2	CH_3	CN	F	Cl	Br	J
OH	<i>o m p</i>	— — —	<i>o m p</i>	— — —	— — <i>p</i>	<i>o m p</i>	<i>o — p</i>	— — —
NH_2		— — —	<i>o m p</i>	— — —	— — <i>p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	— — —
CH_3			<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>
CN				— — —	— — —	<i>o m p</i>	<i>o — p</i>	— — —
F					— — —	<i>o m —</i>	— — <i>p</i>	— — <i>p</i>
Cl						<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>
Br							<i>o m p</i>	— — <i>p</i>
J								— — —

¹ Mitteilung XLIV: K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292.

Die meisten der fehlenden Substanzen sind entweder zersetzlich oder zu lichtempfindlich, zu hochschmelzend oder endlich bisher noch nicht zugänglich gewesen; von den letzteren dürften die Spektren von ein paar Nachzügler noch später mitgeteilt werden. Die bisherigen Ergebnisse findet man in der auf mehrfach substituierte Benzole bezüglichen Versuchsreihe²⁻⁷ und in der vorliegenden Mitteilung. In Arbeit bzw. nahezu vollendet ist noch die Untersuchung der substituierten Anisole, Benzoessäureester, Benzoessäurechloride und der 1-X-2,4-Dichlorbenzole, über deren Ergebnisse demnächst berichtet werden wird.

Diskussion.

Das große experimentelle Zahlenmaterial konnte noch nicht zur Gänze verarbeitet werden. Der Zweck dieser systematischen Untersuchung ist ja, empirische Regelmäßigkeiten abzuleiten und daraus Anhaltspunkte über die Schwingungsformen und den Aufbau des Benzolkernes zu gewinnen. Einen Teil des bisher aus den Spektren disubstituierter Benzole Abgelesenen stellen wir im folgenden zusammen. Die mit Sicherheit den Valenzschwingungen der aromatischen CH-Bindung zuzuordnenden Frequenzen um 3070 bleiben außer Diskussion; ebenso die allfälligen inneren Schwingungen von nicht einatomigen Substituenten, wie die der CH_3 -, NH_2 -, OH -, CN -Gruppe. Und endlich beschränken wir uns vorläufig auf das Verhalten der als Valenzschwingungen der Kette anzusehenden Frequenzen, die im Bereich von etwa 400 bis 1700 zu erwarten sind.

1. Wir benötigen im folgenden die Vergleichsmöglichkeit mit den Spektren einfach substituierter Benzole $\text{C}_6\text{H}_5\text{.X}$ und stellen aus den früheren Arbeiten (vgl. insbesondere Mitteilung XXXI) die Frequenzen der Hauptlinien in Tabelle 2 zusammen. Für jene Frequenzen, deren Wert von X unabhängig ist, ist am Fuße der Tabelle der Mittelwert angegeben. Drei von ihnen, nämlich 615, 999, 1156,

² A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XVIII, Mh. Chem. 60 (1932) 253, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 141 (1932) 113.

³ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXIII, Mh. Chem. 61 (1932) 426, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 141 (1932) 747.

⁴ K. W. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXI, Mh. Chem. 63 (1933) 427, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 637.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXIII, Mh. Chem. 64 (1934) 361, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 275.

⁶ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXVI, 65 (1934) 6, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 358.

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXIX, Mh. Chem. 65 (1935) 199, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1935) 551.

treten auch im nichtsubstituierten Benzol mit den ganz ähnlichen Werten (erste Zeile der Tabelle) 605, 991, 1178, und ganz ähnlichen Depolarisationsgraden, nämlich $\rho = 0.86, 0.07, 0.86$, auf (bezüglich der in Tabelle 2 in der untersten Zeile angegebenen ρ -Werte vergleiche man Mitteilung XXXI). Ferner kommt auch bekanntlich die X-abhängige Frequenz um 1600 bereits im Benzol, ebenfalls mit $\rho = 0.86$, vor. Der Umstand, daß Frequenzen existieren, die trotz Substitution sowohl ihrem Wert als ihrem Depolarisationsgrad nach mehr oder weniger unverändert bleiben, ist ein starker Hinweis darauf, daß es sich um Schwingungsformen des *Kerngerüsts* handeln muß, an denen der Substituent fast unbeteiligt ist.

Die Linien *c*, *d*, 1020 und *e* treten im Spektrum des monosubstituierten Benzoles *neu* auf; ob *c* noch eine Valenzfrequenz ist, bleibe zunächst dahingestellt. *c*, *d*, *e* sind X-empfindlich, 1020 dagegen fast unabhängig; alle sind polarisiert.

Tabelle 2. Die Hauptlinien des monosubstituierten Benzoles.

	<i>c</i>	605 (3)	<i>d</i>	991 (10)		1178 (3)	<i>e</i>	1584(3b) 1606 (1)
X=NH ₂	530 (3)	615 (3)	813(5b)	993(10)	1028 (5)	1153(2)	1270(4)	1600(10)
OH	530 (6)	615 (5)	810(10b)	998(12)	1025 (7)	1162(5b)	1253(4b)	1599(7b)
F	518 (5)	610 (4)	806 (8)	1007 (15)		1154(6)	1218(5)	1602(4b)
CH ₃	521 (7)	622 (4)	785 (12)	1002(12)	1032 (6)	1153(3)	1209(8)	1603(5b)
CN	460 (6)	624 (5)	765 (5)	998(15)	1023 (3)	[1178(8)]	1178(8)	1597(10)
SH	415 (3)	618 (3)	695 (3)	1000(10)	1024 (4)	1157(2)	1192(3)	1584(5)
Cl	417 (8)	611 (5)	700 (8)	999(12)	1020 (7)	1155(4b)	1079(6)	1580(7b)
Br	315 (8)	613 (2)	672 (5)	998(12)	1019 (5)	1156(2b)	1068(4)	1575(5b)
J	267 (7)	610 (3)	655 (4)	998(7)	1012 (4)	1158(2)	1055(2)	1568(5)
Mittel	—	615 (4)	—	999(12)	1020 (5)	1156(3)	—	—
$\rho \sim$	0.3	0.86	0.1	0.05	0.2	0.86	0.2	0.86

2. Von den in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenzen bleibt nur die Linie 1156 bei *Disubstitution* in allen drei Stellungen, Ortho-, Meta- und Para-, erhalten. In Tabelle 3 sind die beobachteten Werte für jene Substanzen zusammengestellt, für die die Spektren in allen drei Stellungen erhalten werden konnten. Die Substanzen sind so geordnet, daß die Summe der Substituentengewichte von oben nach unten zunimmt (30 bis 160). Anzumerken ist, daß in *p*-Tolunitril (Tabelle 3) ebenso wie in Benzonitril (Tabelle 2) die in Diskussion stehende Frequenzstelle durch eine für den Substituenten CN charakteristische Linie besetzt ist (vergleiche 6.); daher die abnorm hohe Intensität.

Tabelle 3. Die Frequenz 1156 in disubstituierten Benzolen.

Substituenten	ortho	meta	para
30 CH ₃ CH ₃	1156 (2)	1166 (1/2)	1182 (2)
31 CH ₃ NH ₂	1151 (1/2)	1165 (1/2)	1172 (1/2)
32 CH ₃ OH	1156 (3)	1160 (2)	1170 (2)
34 CH ₃ F	1149 (2)	1153 (1b)	1158 (3)
41 CH ₃ CN	1159 (5)	1169 (0)	1172 (10) ⁸
51 CH ₃ Cl	1156 (2)	1165 (1)	1177 (1)
52 NH ₂ Cl	1154 (2)	1157 (0)	1160 (0)
53 OH Cl	1154 (3)	1157 (0)	1165 (2)
73 Cl Cl	1150 (3)	1155 (2)	1150 (2)
95 CH ₃ Br	1156 (4)	1162 (1)	1170 (2)
96 NH ₂ Br	1154 (2b)	1163 (00)	1172 (3)
116 Cl Br	1157 (3)	1158 (1)	1166 (2)
142 CH ₃ J	1157 (2)	1162 (1)	1177 (2)
153 Cl J	1156 (4)	1162 (1)	1172 (3)
160 Br Br	1157 (3)	1163 (1/2)	1170 (5)
Mittel	1155 (3)	1161 (1)	1169 (2)

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Linie 1156 völlig unabhängig von der *Art* der Substituenten, aber deutlich wenn auch schwach abhängig von der *Stellung* der Substituenten ist. Nicht nur der Mittelwert (Fuß der Tabelle) nimmt von ortho nach meta nach para zu, sondern (mit der einzigen Ausnahme im Falle des Dichlorbenzoles⁸) auch sämtliche Einzelwerte.

$\omega = 1156$ ist, wie gesagt, die einzige Linie, die sowohl im Benzol, als im X-Benzol, als im X-Y-Benzol, und zwar in *o*, *m*, *p*, auftritt. Die Möglichkeit, daß es sich nicht um eine zum *Kerngerüst* gehörige, vielmehr um eine CH-Deformationsschwingung handelt, ist nicht von der Hand zu weisen und muß an Hand der Spektren höher substituierter Benzole noch eingehender studiert werden⁹.

3. Von X unabhängige Frequenzen wurden in monosubstituiertem Benzol laut Tabelle 2 noch gefunden: $\omega = 615(4)(0.86)$, $\omega = 999(12)(0.05)$, $\omega = 1020(5)(0.2)$. Ähnliches findet man auch bei Disubsti-

⁸ Die Durchsicht der Originaltabelle Nr. 181 in Mitteilung XXIII ergibt, daß der „Para-Wert“ 1150 als Mittel aus *k*—1143 und *e*—1157 entstanden ist; *k*—1143 fällt jedoch zusammen mit der blauverschobenen Linie *e* + 624 und ist dadurch verfälscht. Läßt man *k*—1143 bei der Mittelbildung weg, dann verschwindet obige Ausnahmstellung.

⁹ Diese Möglichkeit wird nahezu zur Gewißheit durch die soeben von KLIT-LANGSETH [Nature, 135 (1935) 956] mitgeteilten Ergebnisse an „schwerem“ Benzol C₆D₆.

tution: Jedoch kommt die erste Linie mit dem erhöhten Wert 634 (4) (?) *nur* bei Para-, die zweite mit dem Wert 994 (11) (0.03) *nur* bei Meta-, die dritte mit dem erhöhten Wert 1037 (9) (0.3) *nur* bei Orthosubstitution vor. Dies zeigt Tabelle 4, in der die Substituenten wieder nach ihrer Gewichtssumme angeordnet sind. Sowohl 1037 als 634 zeigen eine allerdings sehr schwache Abhängigkeit vom Substituentengewicht, die sich in ähnlichen engen Grenzen hält wie bei $\omega = 1020$ in Tabelle 2. Die am Fuße der Tabelle 4 zu den Mittelwerten angegebenen ρ -Werte stammen von der einzigen uns bekannten Messung an disubstituierten Benzolen, nämlich von der Beobachtung L. SIMONS' an *m*-Xylol bzw. an einem Xylolgemisch.

Tabelle 4. Von den Substituenten X und Y unabhängige Frequenzen.

Substituenten	ortho	meta	para
30 CH ₃ CH ₃	1051 (7)	997 (10)	644 (6)
31 CH ₃ NH ₂	1032 (3)	991 (8)	642 (2)
32 CH ₃ OH	1044 (8)	1000 (10)	646 (5)
34 CH ₃ F	1037 (7)	1003 (12)	642 (4)
41 CH ₃ CN	1045 (8)	995 (8)	648 (4)
51 CH ₃ Cl	1043 (8)	996 (10)	634 (5)
52 NH ₂ Cl	1020 (8)	990 (10)	631 (1/2)
53 OH Cl	1030 (10)	995 (6)	635 (4)
72 Cl Cl	1037 (12)	995 (12)	629 (4)
95 CH ₃ Br	1043 (6)	990 (10)	631 (4)
96 NH ₂ Br	1027 (4d)	992 (6)	629 (2)
116 Cl Br	1034 (12)	994 (10)	620 (3)
142 CH ₃ J'	1043 (5)	990 (5)	628 (2)
153 Cl J	1033 (10)	995 (12)	623 (3)
160 Br Br	1032 (12)	990 (9)	625 (4)
Mittel	1037 (9)	994 (11)	634 (4)
$\rho \sim$	0.3	0.03	?

4. Die von uns der C:C-Bindung zugeschriebene Frequenz um 1600 zeigt schon bei Monosubstitution (Tabelle 2) deutliche Abhängigkeit vom Substituenten, die dort noch als eine Abhängigkeit vom Gewicht aufgefaßt werden kann. Daß aber neben dem Gewicht noch andere Umstände, vermutlich konstitutive Einflüsse einerseits, Stellungseinflüsse andererseits, maßgebend sind, zeigen die Erfahrungen an zweifach substituierten Benzolen. Ein Teil der Ergebnisse, nämlich wieder jener, wo in allen drei Stellungen beobachtet werden konnte, ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Die Frequenz um 1600 cm^{-1} .

Substituenten	ortho	meta	para
30 $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3$	1584 (1) 1606 (5)	1588 (1) 1610 (4b)	1616 (6)
31 $\text{CH}_3 \dots \text{NH}_2$	1600 (2b)	1595 (3b) 1610 (3b)	1615 (4b)
32 $\text{CH}_3 \dots \text{OH}$	1594 (5b)	1592 (3) 1610 (3)	1608 (4b)
34 $\text{CH}_3 \dots \text{F}$	1583 (2) 1618 (6)	1590 ($1\frac{1}{2}$) 1618 (4)	1605 (4b)
41 $\text{CH}_3 \dots \text{CN}$	1571 (3) 1599 (9)	1583 (3) 1597 (4)	1604 (10b)
51 $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$	1574 (3) 1591 (3)	1582 (3) 1600 (4)	1595 (8)
52 $\text{NH}_2 \dots \text{Cl}$	1590 (4) 1611 (4)	1597 (6) 1616 (3)	1596 (2b)
53 $\text{OH} \dots \text{Cl}$	1588 (7b)	1583 (3b)	1590 (5b)
72 $\text{Cl} \dots \text{Cl}$	1572 (8)	1572 (8)	1572 (7)
95 $\text{CH}_3 \dots \text{Br}$	1567 (3) 1593 (3)	1567 (4) 1596 (4)	1588 (5)
96 $\text{NH}_2 \dots \text{Br}$	1579 (3b) 1611 (3b)	1592 (4sb)	1587 (6)
116 $\text{Cl} \dots \text{Cl}$	1569 (7)	1570 (5)	1564 (4b)
142 $\text{CH}_3 \dots J$	1560 (3) 1586 (3)	1565 (2) 1580 (2)	1587 (3)
153 $\text{Cl} \dots J$	1561 (6)	1559 (5)	1564 (5b)
160 $\text{Br} \dots \text{Br}$	1564 (7)	1560 (4)	1565 (8b)
Mittel	1585	1587	1590

Dieser Tabelle entnimmt man folgende Aussagen:

a) Die Linie um 1600 cm^{-1} kann bei Ortho- und Metasubstitution häufig als Doppellinie erkannt werden mit einem mittleren Abstand von 26 bei Ortho- und 20 cm^{-1} bei Metastellung; während sie bei Parasubstitution nur mehr einfach und „breit“ gefunden wird.

b) In den Mittelwerten (Fuß der Tabelle), denen wegen der Aufspaltung nur bedingter Sinn zukommt, ist ein merklicher Unterschied bezüglich der Stellung der Substituenten nicht zu erkennen.

c) Die Frequenzwerte sind abhängig von der Art des Substituenten; sie nehmen zwar im allgemeinen noch mit der Gewichtssumme ab, doch sind noch weitere Einflüsse überlagert, die es bewirken, daß eine für alle drei Substituentenstellungen gemeinsame Anordnung der Substituenten nicht mehr möglich ist. Diese Verhältnisse bedürfen noch eines eingehenden Studiums.

d) SIMONS hat sowohl am *m*-Xylol wie am Xylolgemisch für diese Linien den Depolarisationsfaktor zu 0.84 gemessen; dies beweist, daß die Linie nicht nur in Meta-, sondern auch in Ortho- und Parastellung depolarisiert ist. Es dürfte keinem Anstand unterliegen, diesen Befund auf beliebige Substituenten zu übertragen.

5. Das bisher Erreichte ist in Tabelle 6 zusammengefaßt. In ihr sind für Benzol, X-Benzol, X-Y-Benzol die Erfahrungen zusam-

Tabelle 6. Zusammenfassung.

Benzol	605 (3) $\rho=0.86$	991 (10) $\rho=0.05$	fehlt	1178 (3) $\rho=0.86$	um 1600 (3 b) doppelt $\rho=0.86$
X-Benzol	615 (4) $\rho=0.86$	999 (12) $\rho=0.06$	1020 (5) $\rho=0.2$	1156 (3) $\rho=0.86$	um 1590 (7 b), einfach $\rho=0.86$
X-Y-Benzol	<i>o</i>	fehlt	1037 (9) $\rho=0.3$	1155 (3) $\rho?$	um 1590 (5), doppelt $\rho=0.86$
	<i>m</i>	fehlt $\rho=0.03$	fehlt	1161 (1) $\rho?$	um 1590 (5), doppelt $\rho=0.86$
	<i>p</i>	634 (4) $\rho?$	fehlt	1169 (2) $\rho?$	um 1590 (5 b), einfach $\rho=0.86$

mengestellt, die bezüglich der vom Substituenten unabhängigen Linien — soweit die Frequenz $\omega=1600$ noch zu ihnen gerechnet werden kann — im vorigen abgeleitet wurden.

Das folgende gilt speziell für die Spektren der in Parastellung disubstituierten Benzole, die am durchsichtigsten sind und daher das erste Objekt der näheren Untersuchung waren.

6. Die Spektren der parasubstituierten Benzole weisen folgende höchst charakteristische und merkwürdige Besonderheit auf: Jedes X-Y-Benzol hat in seinem Spektrum zwei im allgemeinen kräftige Linien, deren Lage durch die Frequenzen der „e-Linie“ in X-Benzol und Y-Benzol der Tabelle 2 bestimmt ist. Dies wird an einigen Beispielen in Tabelle 7 zahlenmäßig nachgewiesen. In Spalte 1 sind die „e Frequenzen“ der einfach substituierten ($Y=H$) X-Benzole noch-

Tabelle 7.

Die „e-Frequenzen“ des X-Benzoles im Spektrum der Para-X-Y-Benzole.

X	Y=H	Y=CH ₃		Y=Cl		Y=Br	
NH ₂	1270 (4)	1268 (1)	1212 (2b)	1275 (1/3)	1090 (3)	1273 (2)	1068 (6)
OH	1253 (4b)	1251 (3)	1213 (4)	1251 (3)	1092 (8)	1276 (3b)	1064 (8)
F	1218 (5)	1213 (6b)	1213 (6b)	—	—	1226 (5)	1064 (6)
CH ₃	1209 (8)	1204 (8)		1208 (7)	1090 (12)	1209 (5)	1069 (7)
CN	1178 (8)	1172 (4)	1194 (4)	1175 (5)	1086 (4)	1179 (3b)	1064 (2)
Cl	1079 (6)	1090 (12)	1208 (7)	1088 (2)		1083 (6)	1064 (4)
Br	1068 (4)	1069 (7)	1209 (5)	1064 (4)	1083 (6)	1064 (12)	
J	1055 (2)	1054 (4)	1204 (2)	1052 (5)	1086 (7)	1045 (4)	1059 (2)
Mittel			1207 (5)		1088 (6)		1064 (6)
1	2	3	4	5	6	7	

mals zusammengestellt; die Spalten 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 enthalten die in Diskussion stehenden Frequenzen in parasubstituiertem Toluol ($Y = \text{CH}_3$), Chlorbenzol ($Y = \text{Cl}$), Brombenzol ($Y = \text{Br}$). Die Toluole besitzen (Spalte 3) eine lagenkonstante Linie bei im Mittel 1207, die Chlorbenzole (Spalte 5) bei 1088, die Brombenzole (Spalte 7) bei 1064; also an eben jener Stelle, wo (Spalte 1) die nicht substituierten X-Benzole die „*e*-Linie“ aufweisen. Ferner zeigen die Spektren der X-Y-Benzole noch (in Spalte 2, 4, 6) je eine Linie, deren Lage mit Variation von X sich ebenso ändert wie in Spalte 1; in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$ verschmelzen die Linien zu einer einzigen.

Für jedes beliebige Para-X-Y-Benzol lassen sich also außer den in den vorhergehenden Abschnitten 1—6 besprochenen Linien zwei weitere dann voraussagen, wenn die Spektren von X-Benzol und Y-Benzol bekannt sind. In keinem der bisher untersuchten Fälle hat diese Regel versagt, wenn auch manchmal Störungen vorkommen: Sei es durch Zusammenfallen mit andern für Paraspektren charakteristischen Linien, sei es, wie im Falle des Dichlorbenzols, durch Aufspaltungen, die vielleicht auf Resonanz mit Kombinationstönen zurückzuführen sind [1080 (erwartete *e*-Linie) $= 330$ (*c*-Linie) $+ 750$ (*d*-Linie), beide von hoher Intensität].

7. Die Diskussion der auch in den Spektren der Paraderivate vorkommenden „*c*“- und „*d*“-Linie der Monoderivate (Tabelle 2) möchten wir verschieben, bis die Analyse der Ortho- und Metaspektren beendet ist. Sie sind an ihrer Substituentenabhängigkeit und an ihrer hohen Intensität leicht zu erkennen. Ihre Bekanntschaft vorausgesetzt, baut sich also das Spektrum von parasubstituierten Benzolen in folgender Art (man vergleiche dazu Fig. 1 und 2) auf:

- a) Aus den lagenkonstanten Frequenzen 634 und 1169 (in der Figur geringelt),
- b) aus der schwach substituentenempfindlichen C:C-Frequenz 1600 (in der Figur geringelt),
- c) aus den substituentenempfindlichen Linien *c*, *d*, *e*,
- d) aus der zweiten Linie, die nach 6. ebenso wie die *e*-Linie aus dem Spektrum der monosubstituierten Benzole entnommen werden kann (in Fig. 1, 2, mit OH, F, Cl usw. bezeichnet, gleichlautend mit dem Substituenten Y).

Damit ist der erste Schritt zur Zuordnung der allerdings besonders einfach gebauten Paraspektren, die in Fig. 1 und 2 dargestellt sind, gemacht; mit nur ganz wenigen Ausnahmen ist der

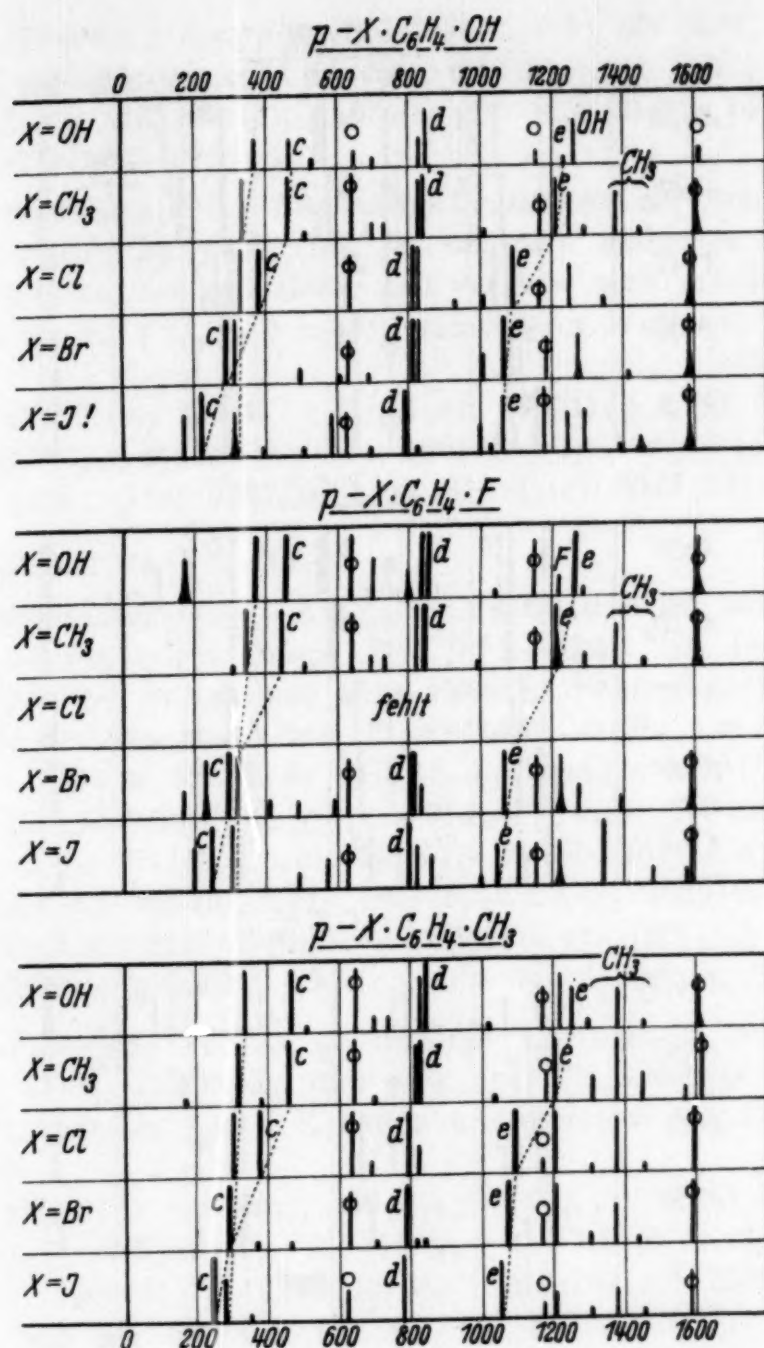


Fig. 1. Spektrum parasubstituierter X-Y-Benzole.

Zusammenhang für alle stärkeren Linien hergestellt. Zu den Figuren ist noch zu bemerken, daß an Stelle des unbekannten Spektrums von $p-HO \cdot C_6H_4 \cdot J$ das des Jodanisols eingesetzt wurde; dadurch ergeben sich kleine Abweichungen.

Anhang.

Bromanilin $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

1. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp_{760} 112·2—112·9°; Kp_{760} 228—229° (Lit. $Kp.$ 229°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die farblose Substanz wird schon nach kurzer Belichtung im gefilterten Licht gelb; daher nur Aufnahme mit

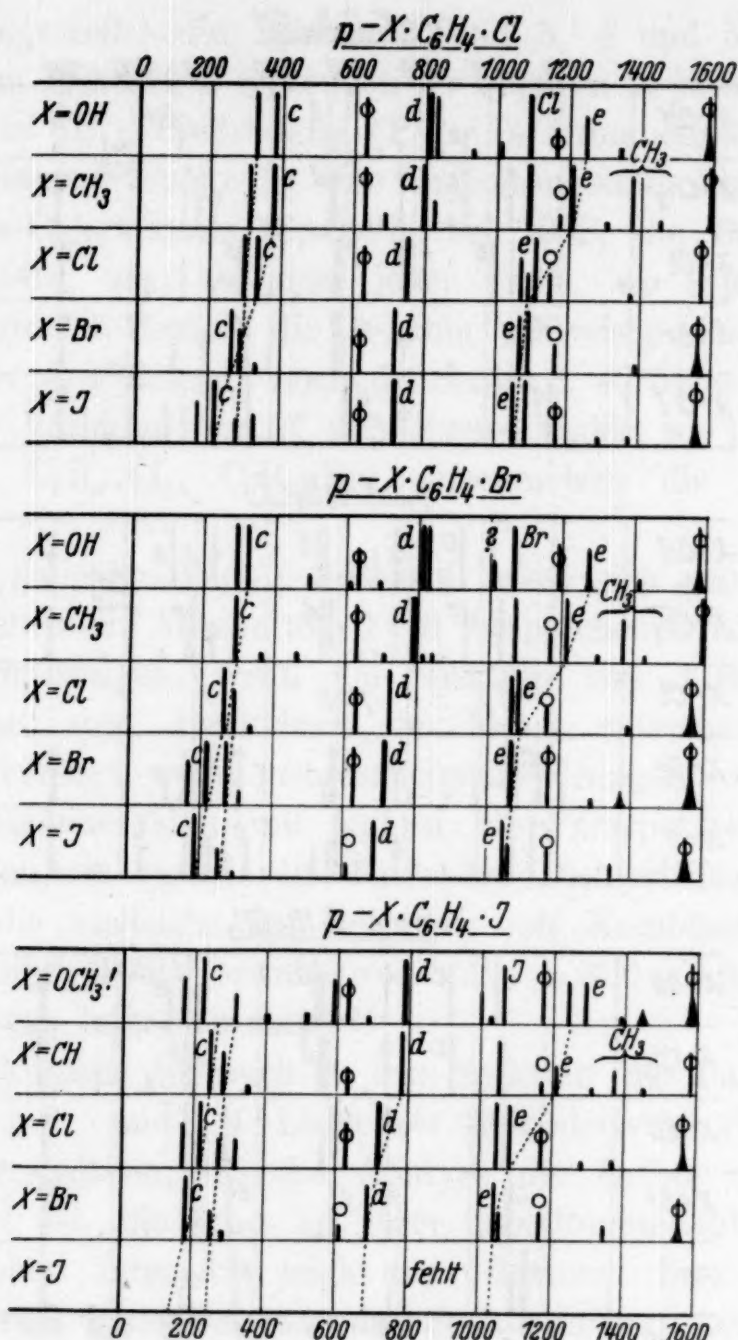


Fig. 2. Spektrum parasubstituierter X-Y-Benzole.

Filter (m. F.) und dreimaliger Substanzwechsel. Pl.-Nr. 1537: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 35$.

$\Delta\nu = 158$ (6b) ($\pm e, c$); 215 (3) ($\pm e, c$); 254 ($1\frac{1}{2}$) ($\pm e$); 294 (5) ($\pm e$); 443 (2) (f, e, c); 547 (3) (f, e, c); 653 (3) (f, e, c); 742 ($1\frac{1}{2}$) (e, c); 828 (4) (f, e, c); 1014 (4) (e); 1040 (2) (e); 1072 ($1\frac{1}{2}$) (e); 1154 (2b) (e); 1258 (2) (e); 1303 (3) (e); 1483 (1b) (e); 1579 (3b) (f, e); 1611 (3b) (e); 3054 (1?) ($e?$).

2. Metastellung (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 123.3–124.0° (Lit. Kp.₁₂ 130°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist an sich in dicker Schichte schwach ockergelb und verfärbt sich rasch auch im gefilterten Licht. Daher nur Aufnahme mit Filter. Pl.-Nr. 1521; m. F., $t = 10$; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 31$. Spektrum vielleicht nicht ganz vollständig.

$\Delta\nu = 179 (3b) (\pm e, c, + b); 207 (2) (e, c, + b); 300 (3) (f, e); 421 (0) (e, c); 487 (0) (e, c); 535 (1) (e, c); 611 (0) (e, c); 670 (2) (e, c); 870 (1b) (e, c); 992 (6) (f, e); 1062 (2) (e); 1123 (00) (e); 1163 (00) (e); 1258 (2) (e); 1475 (00) (e); 1592 (4sb) (f, e); 3053 (1b?) (e?).$

3. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 123·9—124·3°; Fp. 64·2° (Lit. Fp. 63—64°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist gelbstichig und verfärbt sich rasch nach Braunrot. Pl.-Nr. 1565: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 68^\circ$; viermaliger Wechsel; Ugd. s., Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu = 135 (3) (e); 289 (6) (\pm e, f, + a); 398 (1) (\pm e, c); 595 (2) (e, c); 629 (2) (f, e, c); 813 (5) (e, c); 827 (5) (e, c); 1004 (1) (e?); 1068 (6) (e); 1172 (3) (f, e); 1273 (2) (e); 1488 (1/2) (e); 1587 (6) (f, e); 1614 (1) (e); 3049 (3?) (e?); 3389 (0) (e).$

Bromphenol Br.C₆H₄.OH.

4. *Orthostellung* (F.-L.). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ 87·2—87·4°; Kp. 194·9—195·7° (Lit. Kp. 195°). Nach der Bestrahlung ohne Filter in dicker Schichte rötlichbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1446: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1447: m. F., $t = 6$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 59 (1)$.

$\Delta\nu = 159 (10b) (k, i, \pm f, \pm e, c); 214 (1) (k, e, c); 259 (4) (k, \pm e, c); 296 (8) (k, + f, \pm e, c); 474 (2) (k, e, c); 550 (5) (e, c); 650 (5) (k, f, e, c); 743 (0) (k, e, c); 825 (5) (k, e, c); 933 (0) (k, e); 1023 (8) (k, i, f, e); 1065 (00) (k, e); 1114 (1) (k, e); 1153 (2) (k, e); 1247 (3) (k, f, e); 1289 (3) (k, e); 1328 (1/2) (k, e); 1584 (4b) (k, e); 3065 (10b) (q, p, k, i, e).$

5. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 118·2—118·6°; Fp. 62·8° (Lit. Fp. 63°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1524: m. F., $t = 8$, Aufnahmestemperatur $\vartheta = 63^\circ$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 29$.

$\Delta\nu = 290 (9) (\pm e, f, + a); 319 (5) (\pm e, + f, c); 497 (1) (e); 602 (1/2) (e); 632 (3) (\pm e, f, c); 687 (0b) (e); 810 (10) (f, \pm e); 825 (5) (e, c); 1007 (2?) (e?); 1064 (8) (f, e); 1186 (3) (e); 1276 (3b) (e); 1415 (00) (e); 1585 (5b) (e); 3055 (3b?) (e?).$

Brombenzonitril Br.C₆H₄.CN.

6. *Orthostellung*. Darstellung durch Diazotieren von *o*-Bromanilin in salzsaurer Lösung und Eingießen des Diazoniumsalzes in eine frisch bereitete Kupfercyanürlösung. Nach dem üblichen Reinigungsverfahren wurde das Reaktionsprodukt dreimal bei vermindertem Druck destilliert. Kp._{13—17} 119·2—129·3°; Fp. 55·8 (Lit. Fp. 51°). Die Substanz ist gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1661: m. F., $t = 15\frac{1}{2}$, $\vartheta = 65^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 36 (2)$.

$\Delta\nu = 134 (9b) (\pm e, c, + b); 193 (4) (\pm e, c); 304 (5) (\pm f, \pm e, c); 383 (1) (e, c); 489 (4) (f, \pm e, c); 557 (3) (e, c); 658 (4) (e, c); 768 (1) (e); 1025 (6) (e); 1118 (2) (e); 1159 (2) (e); 1194 (5) (e); 1263 (2b) (e); 1566 (0?) (e); 1580 (6) (g, f, e); 2229 (8) (e); 3068 (1?) (e?).$

7. *Metastellung*. Darstellung aus *m*-Bromanilin wie bei 6. Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₀ 118·3—118·8°; Fp. 39·2° (Lit. Fp. 38°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1705: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 50^\circ$;

Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1703: o. F., $t = 24$, $\vartheta = 50^\circ$; dreimaliger Substanzwechsel, Aufnahme wegen zu starken Untergrundes nur im Violett brauchbar; $n = 37$.

$\Delta v = 132 (10b) (\pm k, \pm e, c, + b)$; 187 (8) $(+ k, \pm e, c, + b)$; 260 (2) $(k, \pm e, c)$; 305 (8) $(k, i, \pm e, c)$; 380 (2) (e, c) ; 456 (3) $(k, \pm e, c)$; 575 (2) (k, e, c) ; 666 (5) (k, e, c) ; 998 (12) (k, e, f, c) ; 1074 (2) (e) ; 1186 (10) (k, i, f, e) ; 1263 (0) (e) ; 1302 (00) (e) ; 1404 (1) (f, e) ; 1464 (0) (e) ; 1564 (0) (e) ; 1586 (9) (k, e) ; 2230 (10) (q, k, f, e) ; 3073 (3) (q, p, e) .

8. *Parastellung*. Darstellung aus *p*-Bromanilin wie bei 6. Je einmalige Destillation und Sublimation bei vermindertem Druck. Fp. 103° (Lit. Fp. 113°). Die Substanz ist gelb und etwas trüb und verfärbt sich bei Belichtung m. F. nach Rotbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1590: m. F., $t = 9$, $\vartheta = 144^\circ$; Pl.-Nr. 1591: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 144^\circ$; Ugd. s., Sp. m.; $n = 14$; Ergebnis wegen der Verfärbung wahrscheinlich unvollständig für den tiefen Frequenzbereich.

$\Delta v = 262 (1b) (e)$; 421 (0) (e, c) ; 533 (0) (e) ; 636 (0) (e) ; 765 (2) (e, c) ; 1064 (0) (e) ; 1179 (3b) (e) ; 1582 (5) (f, e) ; 2229 (5) (e) ; 3075 (0) (e) .

Bromtoluol, *o*, *m*, *p*, und *Bromchlorbenzol*, *o*, *m*, *p*, vgl. Mitteilung XXXI und XXXIX.

9. *Bromfluorbenzol* $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{F}$ in *Parastellung* (F.-L.). Einmalige Destillation bei herrschendem und einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 151.3° bis 151.9° (Lit. Kp. $152-153^\circ$). Bisherige Beobachtungen: keine. Bestrahlung ohne Filter bewirkt schon nach einer Stunde Trübung. Pl.-Nr. 1499: m. F., $t = 12$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1500: o. F., $t = 1\frac{1}{2}$; Ugd. im Blau s. s. st., Sp. st.; $n = 50 (2)$.

$\Delta v = 172 (2) (e)$; 222 (4b) $(k, \pm e, c)$; 290 (10) $(k, + f, \pm e, + a)$; 322 (7) $(k, \pm e, c)$; 408 (1) (e, c) ; 490 (1) (k, e, c) ; 594 (1) (k, e) ; 627 (4) (k, e, c) ; 809 (10) (k, i, f, e, c) ; 830 (2) (k, e) ; 1064 (6) (k, f, e) ; 1154 (4) (k, f, e) ; 1226 (4b) (k, e) ; 1275 (2) $(e?)$; 1397 (1) (e) ; 1590 (4b) (k, e) ; 3072 (8b) (q, p, o, k, i) .

Dibrombenzol $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{Br}$.

10. *Orthostellung*. Darstellung durch Diazotieren von *o*-Bromanilin in bromwasserstoffsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂₋₁₃ $95.3-96.8^\circ$; Kp. $222.1-223.9^\circ$ (Lit. Kp. 224°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1570: m. F., $t = 14\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1571: o. F., $t = 2\frac{3}{4}$; abgebrochen wegen Gelbfärbung und Ausfall von Kristallen. Aufnahme wegen zu starken Untergrundes im Blau fast unbrauchbar; $n = 46$.

$\Delta v = 135 (12sb) (k, i, + f, \pm e, c, + b)$; 219 (7) $(k, \pm e, c)$; 250 (5) $(\pm e, c)$; 359 (4) $(\pm e)$; 374 (15) $(\pm f, \pm e, c, + b)$; 638 (6) (k, f, e, c) ; 997 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1032 (12) (k, f, e) ; 1068 (0) (k, e) ; 1103 (6) (k, e) ; 1153 (3) (k, e) ; 1262 (3) (k, e) ; 1370 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1441 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1564 (7) (k, f, e) ; 3055 (4) (p, k, e) .

11. *Metastellung*. Darstellung wie bei 10. Einmalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ $90.2-92.0^\circ$; Kp. $215.1-217.1^\circ$ (wegen zu geringer Substanzmenge ungenaue Messung) (Lit. Kp. 219°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1527: m. F., $t = 13$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 36 (1)$.

$\Delta\nu = 132 (7) (\pm e, c, + b); 159 (5b) (\pm e, c); 199 (6b) (\pm e, f, c); 257 (0) (e); 287 (8) (\pm e); 308 (3) (\pm e); 351 (1) (f, e, c); 645 (3) (e, c); 727 (0) (e); 888 (1/2) (e); 990 (9) (f, e); 1021 (1) (e); 1055 (3) (e); 1088 (2) (e); 1118 (2) (e); 1163 (1/2) (e); 1246 (0) (e); 1339 (00?) (e); 1394 (0) (e); 1560 (4) (e); 3056 (2b?) (e?)$

12. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Umkristallisation aus 90% ig gemischtem Alkohol, einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Fp. 88·6—89·0° (Lit. Fp. 87·0—87·5°; 89·2—89·3°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1300: m. F., $t = 10$, $\vartheta = 92^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1301: o. F., $t = 2 1/2$, $\vartheta = 92^\circ$; wegen starker Braunfärbung abgebrochen; Ugd. st., Sp. m.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 165 (3) (\pm e); 214 (12) (\pm e, c, + b, + a); 271 (7) (\pm e, c); 307 (1) (\pm e); 625 (4) (e, c, + a); 709 (10) (k, f, \pm e); 1064 (12) (k, i, g, f, e); 1170 (5) (k, f, e); 1289 (1/2) (e); 1368 (1b) (e); 1565 (8b) (k, e); 1618 (0?) (e); 3063 (4) (k, i, e)$

13. *Bromjodbenzol* Br.C₆H₄.J in *Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 120·6—121·6°; Fp. 90·4° (Lit. Fp. 90·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1532: m. F., $t = 8$, $\vartheta = 95^\circ$; die anfangs schwach gelbliche Substanz verfärbt sich schon nach vier Stunden Bestrahlung nach Rot; Ugd. s., Sp. m.; $n = 17$.

$\Delta\nu = 182 (6) (\pm e, c, + b, + a); 255 (2) (e, c); 291 (0) (e); 616 (1) (e, c); 691 (4) (e); 1045 (4) (e); 1059 (2) (e); 1170 (2) (e); 1350 (1) (f, e); 1555 (3) (e).$

14. *Fluoranilin* F.C₆H₄.NH₂ in *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 73·3—73·7°; Kp. 188·8—191·1° (Lit. Kp. 185—189°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1557: m. F., $t = 12$; Ugd. keiner, Sp. s. s.; die anfänglich gelbe Substanz ist nach der Bestrahlung tief rotbraun. Das Spektrum ist unterexponiert und unvollständig; $n = 16$.

$\Delta\nu = 164 (2) (e, c); 197 (0) (e); 362 (3) (e, c); 452 (4) (e, c); 635 (1) (e, c); 844 (4b) (e, c); 1150 (00) (e); 1218 (0) (e); 1265 (1/2) (e); 1610 (0) (e).$

15. *Fluorjodbenzol* F.C₆H₄.J in *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 66·7—69°; Kp. 182·3—183·3° (Lit. Kp. 182—184°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1674: m. F., $t = 12$; die anfänglich schwach grünliche Substanz verfärbt sich bei der Bestrahlung nach Braun. Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 194 (3) (\pm e, c); 244 (10) (\pm e, c, + b); 307 (5) (\pm e, c); 490 (1) (e, c); 570 (2) (e, c); 623 (3) (e, c); 801 (8) (f, e, c); 819 (3) (e); 858 (2) (e); 1004 (0) (e); 1047 (3) (e); 1105 (3) (e); 1155 (3) (e); 1222 (3b) (e); 1349 (9) (f, e); 1479 (1) (e); 1576 (1) (e); 1586 (4) (f, e).$

16. *Fluorphenol* F.C₆H₄.OH in *Parastellung*. Darstellung aus *p*-Fluor-anisol (F.-L.) durch vierstündiges Erhitzen auf 140° im Bombenrohr mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure. Hierauf Reinigung durch Wasserdampfdestillation, Verätherung des Destillates, Abdestillieren des Äthers. Der Rückstand wird einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck destilliert. Kp.₃₅ 97·5—98·1°; Kp.₇₆₀ 182·5—185·5° (Lit. Kp. 186—187°); Fp. 28·4°. Es scheint sich somit um jene Modifikation zu handeln, welche SWARTS [Bull. Acad. roy. Belg. 1913, 251; Chem. Zbl. II (1913) 760] als „instabile“ Form bezeichnet und die er beim Destillieren der „stabilen Form“ mit dem Fp. 48° erhielt; für diese instabile Form gibt er Fp. 28·5° an. Die Substanz ist farblos, verfärbt sich aber im ungefilterten Licht nach Rot. Bis-

herige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1785: m. F., $t = 11$, $\vartheta = 50^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1786: o. F., $t = 3$; abgebrochen wegen Trübung und Färbung; Ugd. m., Sp. m.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 175$ (3b) (e, c); 371 (9) (f, $\pm e$, c); 465 (8) ($\pm e$, c, $+ b$); 637 (5) (k, f, e, c); 696 (3) (e); 795 (2b) (e); 835 (8) (k, e); 852 (12b) (k, e, c); 1039 (0) (e); 1150 (4) (k, f, e); 1219 (1) (e); 1257 (7) (k, e); 1284 ($1/2$) (e); 1603 (4b) (e); 3074 (2b) (q, k, i, e).

Bis auf die Linie 795 entspricht dieses Spektrum (vgl. Fig. 1) genau jenem, welches für $p\text{-F.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$ zu erwarten ist; diese „instabile Form“ ist somit als p -Fluorphenol anzusprechen. Wir wollen versuchen, auch die stabile Form spektral zu erfassen.

Studien zum Ramaneffekt

XLVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole VIII)

Von

A. W. REITZ und GR. PRINZ YPSILANTI

Aus dem Physikalischen Institut der Technisch-montanistischen
Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Wir berichten über die Ramanspektren einer Anzahl kernsubstituierter Anisole $X.C_6H_4.OCH_3$; im Anhang sind die Zahlen-ergebnisse zusammengestellt für folgenden Derivate: Anisidin mit $X=NH_2$ (*o*, *m*, *p*); Methoxyphenol mit $X=OH$ (*o*, *m*, *p*); Methoxytoluol mit $X=CH_3$ (*o*, *m*, *p*); Fluoranisol mit $X=F$ (*p*); Chloranisol mit $X=Cl$ (*o*, *p*), Bromanisol mit $X=Br$ (*o*, *p*), Jodanisol mit $X=J$ (*o*, *m*, *p*), Methoxybenzonnitril mit $X=CN$ (*p*). Das sind insgesamt die Spektren von 18 Substanzen, von denen nur drei (die der Methoxytoluole) bereits von anderer Seite¹ mitgeteilt wurden; mit den Ergebnissen HIGH⁸ stimmen unsere Beobachtungen in den Hauptlinien überein, gehen aber in den Einzelheiten über sie hinaus.

Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse für para- und metasubstituierte Anisole graphisch für den Frequenzbereich unter 1700 cm^{-1} zusammengestellt; die Metareihe wurde, weil zu unvollständig, nicht gezeichnet. Mit Hilfe der in der vorangehenden Mitteilung XLV entwickelten Systematik läßt sich nun zum mindesten für die Valenzfrequenzen der Paraspektren die Zuordnung durchführen.

Die Paraspektren sollen aufweisen: Erstens (vgl. Tabelle 6 von Mitteilung XLV) die vom Substituenten ganz oder nahe unabhängigen Frequenzen 634, 1169, zirka 1590. Diese Linien sind in Fig. 1 (obere Hälfte) geringelt; als zugehörige Frequenzwerte wurden beobachtet:

¹ M. E. HIGH, Physik. Rev. 38 (1931) 1837.

X=NH ₂	OH	F	CH ₃	CN	Cl	Br	J	Mittel	erwartet
w= 650	640	635	637	639	627	625	625	635	634
1147	1166	1178	1162	1166	1171	1165	1177	1164	1169
1614	1613	1597	1612	1601	1598	1582	1584	1600	~ 1590

In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen erwiesen sich 635 und 1600 als schwach X-empfindlich.

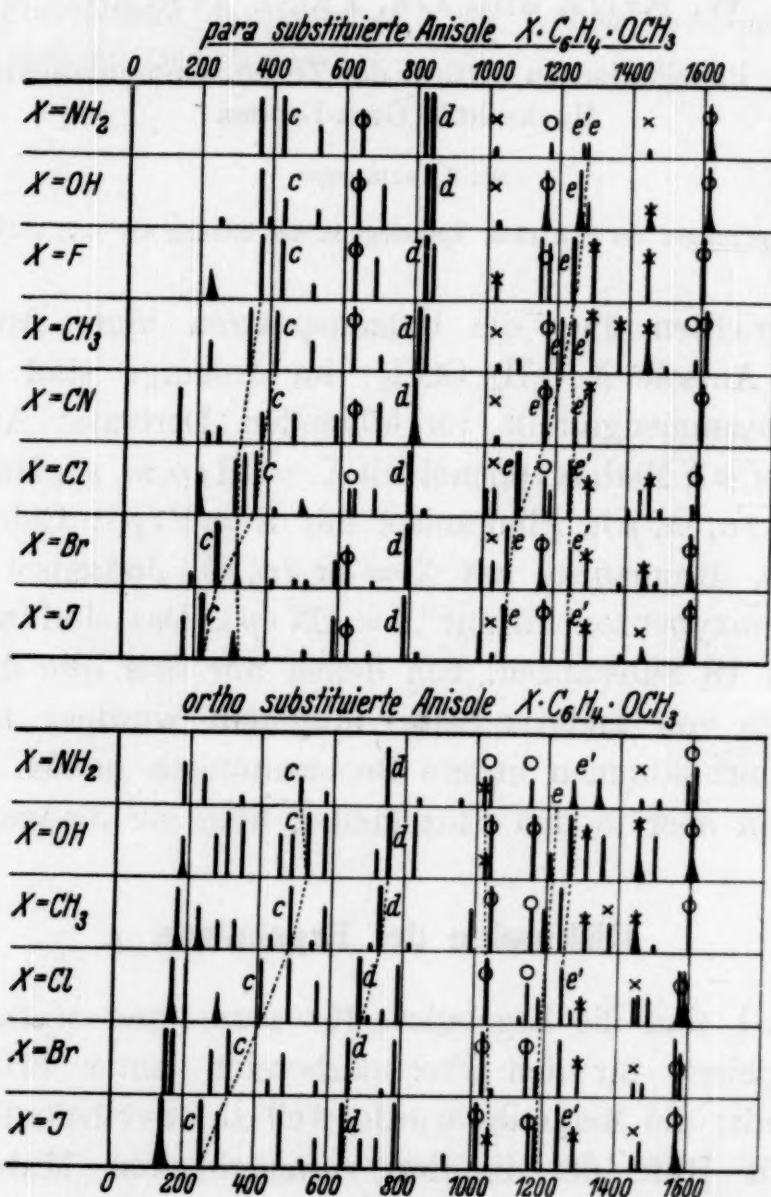


Fig. 1. Spektren der *p*- und *o*-substituierten Anisole.

Zweitens sind für die Paraspektren die mit *c*, *d*, *e* bezeichneten Linien zu erwarten. Für *c* und *d* sind die Gesetzmäßigkeiten noch nicht ausgearbeitet; jedoch zeigt die Erfahrung, daß die Spektren der substituierten Anisole $X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ sich in Bezug auf die zu den Ringschwingungen gehörigen Frequenzen außerordentlich ähnlich verhalten, wie die substituierten Phenole $X \cdot C_6H_4 \cdot OH$. In den parasubstituierten Phenolen nehmen die starken *d*-Linien von $X=OH$ bis $X=J$ von

860 bis 800, die starken $c =$ Linien von 460 bis 240 ab. Daraus ergibt sich ohne weiters auch die Zuordnung für die p -substituierten Anisole so, wie sie in Fig. 1 eingetragen ist. Bezüglich der e -Linien wird gefordert: Es soll zunächst eine Linie vorkommen, die sich mit X so ändert, wie dies in den X -Benzolen für die e -Linie der Fall ist; ihre Lage in X - Y -Benzolen ist unabhängig von Substituenten Y ; für diese Linie gilt:

	NH ₂	OH	F	CH ₃	CN	Cl	Br	J
erwartet . .	1270	1253	1218	1209	1178	1079	1068	1055
(nach Tabelle 2, Mitteilung XLV.)								
beobachtet .	1264	1257	1244?	1209	1166	1092	1069	1060
(Nach Fig. 1.)								

Weiters sollten die Paraderivate eine von X unabhängige und für Y charakteristische e -Linie aufweisen, sie sei mit e' bezeichnet, die entsprechend dem Befund an Anisol bei 1244 (also wieder nahe dem e -Wert in Phenol) liegen sollte. In der Tat zeigen fast alle p -Anisole der Fig. 1 eine kräftige Linie an dieser Stelle, die somit als e' gedeutet wurde.

Noch um einen Schritt weiter kommt man, wenn man versucht, die *inneren* Schwingungen des zusammengesetzten Substituenten $Y = \text{OCH}_3$ aus Spektren von substituierten Benzolen zu ermitteln, in denen *nur* diese Gruppe als Substituent vorkommt. Zu diesem Zwecke dient Fig. 2 mit den Spektren von Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxybenzolen (vgl. Mitteilung XXXVI). In der Figur werden, soweit dies derzeit möglich ist, zunächst die als sicher zu Ringschwingungen gehörigen Linien im Bereiche der Valenzfrequenzen durch Ringe bzw. durch die Buchstaben d und e' gekennzeichnet. Aus den überbleibenden Linien sucht man die lagenkonstanten heraus, in der naheliegenden Annahme, daß sie zu der allen Molekülen gemeinsamen Gruppe $Y = \text{OCH}_3$ gehören. Mit Sicherheit gewinnt man so die Substituentenlinien² 3006 (4), 2940 (4) ($\rho = 0.80$), 2836 (5) ($\rho = 0.11$), 1453 (4b) ($\rho = 0.78$), die schon in Mitteilung XXXVI als Valenz- bzw. Deformationsfrequenz der CH_3 -Gruppe in OCH_3 diskutiert wurden; darüber hinaus möchten wir noch erstens die polarisierte Linie 1020 der OCH_3 -Gruppe zu ordnen und sie als Schwingung der CH_3 -Gruppe gegen das O-Atom auffassen, entsprechend der analogen Frequenz 1034 in Methylalkohol $\text{HO} \cdot \text{CH}_3$. Zweitens eine Linie, die in den Derivaten des Fig. 2 allerdings nicht ganz lagenkonstant ist

² Die Depolarisationsgrade ρ wurden von L. SIMONS für Anisol bestimmt.

und zwischen 1300 und 1330 liegt. Die CH_3 -Gruppe sollte zwei Deformationsfrequenzen, eine entartete depolarisierte und eine nicht entartete, polarisierte aufweisen; ersterer ordnen wir 1453 ($\rho = 0.78$), letzter 1320 ($\rho = 0.31$) zu.

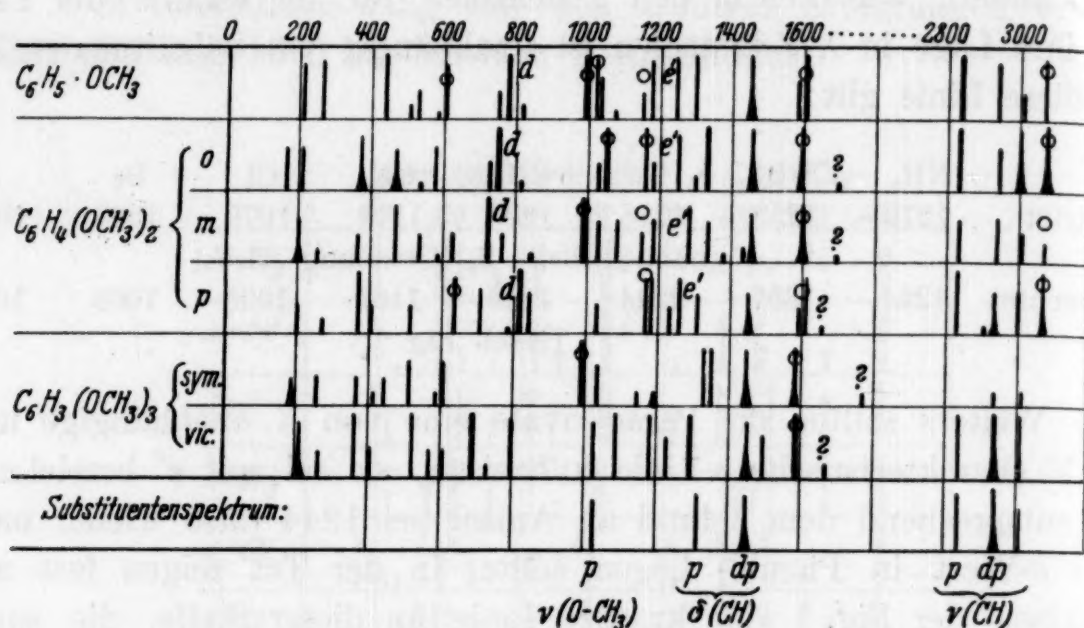


Fig. 2 Spektren von Methoxybenzolen.

Somit sind in Fig. 1 noch die Linien 1020, um 1300, 1450 als bekannt anzusehen und werden, als zu inneren Schwingungen des Substituenten $\text{Y} = \text{OCH}_3$ gehörig, mit einem Kreuz bezeichnet. Überdies kommt speziell in den Methylanisolen noch die zum Substituenten $\text{X} = \text{CH}_3$ gehörige CH-Deformationsfrequenz 1370 als bekannt hinzu.

In den Paraspektren haben dadurch fast alle kräftigen Linien (bis auf $\omega = 700$) im Bereich 600—1600 ihre Zuordnung gefunden. Aber auch in den Orthospektren kann, obwohl dieser Fall noch nicht erschöpfend analysiert wurde, die Zuordnung weitgehend durchgeführt werden, wenn einerseits (siehe oben) die Substituentenlinien 1020, 1300, 1450, andererseits die von X unabhängigen Linien, das sind die „Ortho“-Linie um 1020, die Deformationsfrequenz $\delta(\text{CH}) = 1155$ der aromatischen CH-Bindung, die e' -Linie 1244 und endlich die von X abhängigen Linien c, d, e aus der Analogie mit den substituierten Phenolen (Fig. 1, Mitteilung XLIII) der Lage nach bekannt sind.

Anhang.

Aminoanisol (Anisidin) $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

1. In Orthostellung (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Dreimalige Destillation bei verminderten Druck. Kp._{11} 101.5—102.2°; Kp. 223.2—223.5° (Lit. Kp. 225°). Die Substanz ist gelb bis hellbraun und verfärbt sich rasch im

Lichte. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1648: m. F., $t = 13\frac{1}{2}$ bei zweimaligem Substanzwechsel; Ugd. s. s., Sp. s.; $n = 22$.

$\Delta\nu = 183 (3) (e, c); 239 (2) (e, c); 338 (1\frac{1}{2}) (e, c); 512 (2) (e, c); 583 (1) (e, c); 755 (4) (e, c); 838 (0) (e); 955 (00) (e); 1022 (2) (e); 1038 (2) (e); 1150 (2) (e); 1272 (2b) (e); 1339 (2b) (e); 1455 (0) (e); 1501 (00) (e); 1593 (2) (e); 1609 (3) (e).$

2. In *Metastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₁ 135·2—136·3°; Kp.₇₅₆ 243·5° (Lit. Kp.₇₅₆ 242·7°). Die Substanz ist gelbstichig und verfärbt sich im Lichte nach Gelbbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1640: m. F., $t = 13$; Pl.-Nr. 1642: m. F., $t = 12$ bei zweimaligem Substanzwechsel. Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 237 (3b) (e, c); 361 (1) (e, c); 465 (2) (e, c); 530 (2) (e, c); 564 (0) (e?); 615 (1\frac{1}{2}) (e, c); 731 (6) (f, e, c); 760 (1\frac{1}{2}) (e); 838 (00) (e); 987 (10) (f, e); 1028 (0) (e); 1063 (0) (e); 1153 (1\frac{1}{2}) (e); 1289 (3) (e); 1324 (3) (e); 1448 (1\frac{1}{2}b) (f, e); 1599 (4) (e); 1615 (2) (e).$

3. In *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 123·2—123·5°; Fp. 57·8° (Lit. 57·2°). Die Substanz ist kräftig gelb, absorbiert noch im Blau und wird schon nach kurzer Belichtung m. F. dunkelrot. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1784: m. F., $t = 14$; Pl.-Nr. 1787: m. F., $t = 26$, beide Male $\vartheta = 70^\circ$; Spaltbreite 0·08 und 13 bzw. 25maliger Wechsel der inzwischen neuerlich destillierten und entfärbten Substanz. Ugd. s., Sp. m.; $n = 20$.

$\Delta\nu = 366 (4) (e, c); 426 (4) (e, c); 526 (2) (e, c); 643 (2) (e, c); 827 (7) (e); 842 (7) (e); 1017 (0) (e); 1169 (1) (e); 1263 (1) (e); 1272 (1) (e); 1445 (0) (e); 1614 (4b) (e); 2833 (0) (e); 3281 (00) (e); 3343 (1) (e).$

Oxy-Anisol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

4. In *Orthostellung* (*Guajakol*) (F. L.). Zweimalige Destillation bei verminderten Druck. Kp. 204·9—205·1° (Lit. Kp. 205°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1728: m. F., $t = 13$, $\vartheta = 43^\circ$; Pl.-Nr. 1735: o. F., $t = 11$, $\vartheta = 45^\circ$. Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 69$.

$\Delta\nu = 184 (7b) (\pm e, c); 237 (3) (e); 308 (5) (\pm e); 349 (4) (\pm e, c); 458 (3) (\pm e, c); 492 (3) (k, e); 536 (6) (k, \pm e, c); 583 (5) (k, \pm e, c); 726 (2) (k, e); 759 (14) (k, i, f, \pm e, c); 832 (5) (k, e); 1028 (3) (k, f, e); 1041 (6) (k, e); 1159 (8) (k, f, e); 1204 (2) (k, e); 1260 (9) (k, e); 1302 (4) (k, e); 1354 (3b) (k, e); 1456 (5b) (k, e); 1499 (3) (k, e); 1600 (9b) (k, e); 2842 (4) (q, k, e); 2932 (2b) (q, k, e); 3023 (2) (k, i, e); 3071 (9b) (q, p, k, i, e); 3544 (0) (k).$

5. In *Metastellung* (*Resorzinmonomethyläther*) (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄₋₁₅ 125·1—127°; Kp. 242·2—243·5° (Lit. Kp. 243·3—244·3°). $n_D^{20} = 1·545$. Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist bräunlich und liefert nur ein minderwertiges Spektrum. Pl.-Nr. 1679: m. F., $t = 12$; Ugd. s. s., Sp. s.; $n = 12$.

$\Delta\nu = 237 (2) (e); 472 (00) (e); 520 (0) (e); 615 (00) (e); 727 (3) (e); 989 (5) (e); 1079 (0) (e); 1156 (00) (e); 1283 (1) (e); 1445 (0) (e); 1601 (2b) (e); 3092 (00?) (e).$

6. In *Parastellung* (*Hydrochinonmonomethyläther*) (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 126·1—127°; Fp. 54·1° (Lit. Fp. 53°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1742: m. F., $t = 15$, $\vartheta = 64^\circ$; Pl.-Nr. 1747: o. F., $t = 8$, $\vartheta = 64^\circ$; Ugd. m., bei Aufnahme o. F. im blauen Teil s. s. st., Sp. st.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 252 (1/2) (e)$; 371 (4) (e, c); 391 (1/2) (e); 439 (2) (e, c); 522 (1) (e, c); 640 (4) (f, e, c); 703 (3) (k, e); 830 (8) (k, f, e); 847 (8) (k, e, c); 1026 (1/2) (k, e); 1166 (4b) (k, f, e); 1257 (5b) (k, e); 1274 (2) (e); 1452 (2b) (k, e); 1613 (5b) (k, e); 2835 (2) (k, e); 2951 (0) (e); 3007 (1/2) (e); 3069 (5b) (k, e).

Methylanisol (Methylkresyläther) $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

7. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 170·8—171° (Lit. Kp. 170·1—171·2°). Pl.-Nr. 1707: m. F., $t = 1$; Pl.-Nr. 1708: o. F., $t = 8\frac{1}{2}$, Ugd. bei m. F. s. s., bei o. F., st., Sp. st.; $n = 65$.

$\Delta\nu = 174 (5b) (\pm e, c)$; 233 (3b) (e, c); 286 (2) (e); 332 (2) (e, c); 436 (1) (e, c); 492 (6) (k, e, c); 546 (0) (e); 585 (3) (k, i, e, c); 712 (00) (k, e); 743 (10) (k, i, f, $\pm e, c$); 815 (0) (k, e); 990 (3) (k, e); 1049 (6) (k, e); 1156 (3) (k, i, f, e); 1194 (3) (k, e); 1240 (5) (k, e); 1306 (3) (k, e); 1376 (2) (k, e); 1445 (3b) (k, e); 1496 (0) (k, e); 1601 (4) (k, f, e); 2834 (1/2) (q, e); 2918 (5b) (q, k, e); 2951 (2) (q, k, e); 3005 (3) (q, k, e); 3071 (6) (q, p, k, i, e).

8. *In Metastellung*. Die ersten Aufnahmen Pl.-Nr. 1709: m. F., $t = 12$ und Pl.-Nr. 1710: o. F., $t = 8$ ergaben ein Spektrum, aus dem deutlich zu entnehmen war, daß das verwendete, von F.-L. stammende und in der üblichen Weise gereinigte Präparat auch Paramethylanisol enthielt. Hierauf wurde die Substanz aus *m*-Kresol durch Kochen mit Methyljodid und Kalilauge selbst hergestellt. Nach dreimaliger Destillation war der Kp. 177·9 bis 179·5° (Lit. Kp. 176, 5—177°). Im Ramanspektrum waren nun die Paralinen verschwunden, dafür war die Substanz stärker fluoreszent. Pl.-Nr. 1752: m. F., $t = 12$; Ugd. m.; Sp. st.; Pl.-Nr. 1753: o. F., $t = 18$; Ugd. im Blau s. s. st., Sp. st.; $n = 52$.

$\Delta\nu = 221 (8b) (\pm e, c)$; 336 (2) ($\pm e, c$); 457 (4) (k, i, $\pm e$); 520 (5) (k, $\pm e, c$), 565 (3) (e, c); 723 (9) (k, f, e, c); 772 (1) (e); 816 (0) (e); 844 (0) (e); 996 (12) (k, i, g, f, e); 1045 (1/2) (e); 1083 (2) (e); 1162 (2) (e); 1191 (1) (e); 1260 (5) (k, e); 1286 (3) (e); 1326 (1) (e); 1378 (4) (k, e); 1449 (3) (e); 1597 (6b) (e); 2833 (2) (q, e); 2921 (4) (q, p, e); 3014 (2) (q, e); 3072 (3) (q, p, e).

9. *In Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 176·8° (Lit. Kp. 176·5°). Pl.-Nr. 1697: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1698: o. F., $t = 8$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 63$.

$\Delta\nu = 334 (2) (k, e, c)$; 343 (6) (k, $\pm e, c$); 418 (6) (k, i, e, c); 516 (2) (k, e, c); 637 (5) (k, e, c); 703 (1) (k, e); 816 (12) (k, i, f, e, c); 834 (4) (k, e); 1034 (1/2) (k, e); 1098 (1) (e); 1177 (5) (k, e); 1209 (4) (k, e); 1240 (4) (k, e); 1294 (4) (k, e); 1377 (4) (k, e); 1450 (4b) (k, e); 1498 (00) (e); 1584 (1) (k, e); 1612 (6) (k, e); 2834 (3) (q, k, e); 2912 (7) (q, p, k, e); 2941 (4) (q, k); 3006 (2) (q, k, e); 3066 (7b) (q, p, o, k, e).

10. *Parafluoranol* $\text{F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (F.-L.). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 157·7° (Lit. Kp. 157·1°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1754: m. F., $t = 17$, Spalt 0·05; Ugd. sst., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1756: m. F., $t = 17$, Spalt 0·03; Ugd. m., Sp. st.; $n = 30$.

$\Delta\nu = 235 (2b) (\pm e)$; 375 (7) (f, $\pm e, c$); 426 (4) ($\pm e, c$); 518 (1) (e); 633 (5) ($\pm e, c$); 695 (3) (e); 828 (10) (f, $\pm e, c$); 851 (4) (e); 1027 (2) (e); 1148 (5) (e); 1178 (4) (e); 1244 (8) (e); 1295 (8) (e); 1443 (4) (e); 1597 (8) (e); 2834 (1/2) (e); 2950 (00?) (e); 3008 (00) (e); 3078 (4) (e).

Cloranol $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

11. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₀ 80·5—81·4° Kp. 198, 5—199, 5° (Lit. Kp. 195—196°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1619: m. F., $t = 14$; Pl.-Nr. 1621: o. F., $t = 9$. Die

Filteraufnahme hat schwachen, die filterlose Aufnahme überstarken Untergrund (Fluoreszenz); $n = 76$.

$\Delta\nu = 161 (7b) (\pm e, c); 200 (4) (\pm e, c); 290 (2b) (\pm e); 408 (5) (f, \pm e, c); 491 (5) (k, f, e, c); 572 (3) (k, e, c); 684 (6) (k, i, f, \pm e); 710 (0) (k, e); 751 (1) (k, e, c); 796 (4) (k, i, e, c); 1039 (8) (k, i, g, f, e); 1129 (1/2) (k, e); 1150 (3) (k, f, e); 1182 (2) (k, e); 1247 (4) (k, e); 1273 (1) (k, e); 1299 (2) (k, e); 1442 (2) (k, e); 1462 (2) (k, e); 1488 (2) (k, e); 1576 (4b) (k, e); 1590 (4b) (k, e); 2838 (3b) (q, k, e); 2936 (1b) (q, p, k, e); 3011 (1) (q, k, e); 3072 (10b) (q, p, o, k, i, e).$

12. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₀ 74·8—75·4°; Kp.₇₅₉ 196·6—197° (Lit. Kp.₇₅₉ 197·7°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1627: m. F., $t = 13$; Pl.-Nr. 1622: o. F., $t = 8$; Ugd. s. bis m, Sp. st.; $n = 70 (1)$.

$\Delta\nu = 210 (3b) (\pm e, c); 309 (4) (k, \pm e); 336 (5) (k, \pm e, c); 364 (5) (\pm e, c); 418 (0) (e, c); 498 (1b) (k, e, c); 627 (2) (k, f, e); 638 (2) (k, i, e); 697 (2) (k, e); 795 (10) (k, i, f, \pm e, c); 828 (0) (k, e); 1004 (2) (k, e); 1032 (2) (k, e); 1092 (7) (k, e); 1171 (3) (k, e); 1183 (2) (k, i, e); 1241 (4) (k, e); 1290 (3) (k, e); 1402 (00) (k, e); 1437 (2) (k, e); 1461 (3) (k, e); 1491 (00) (k, e); 1582 (2) (k, e); 1598 (4) (k, e); 2832 (3) (q, k, e); 2937 (2b) (q, k, e); 3070 (8sb) (q, p, o, k, i, e).$

Bromanisol Br.C₆H₄.OCH₃.

13. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 99·5—99·8°; K. 216·1—217·3° (Lit. Kp. 217·5—218°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz färbt sich im gefiltertem Licht schwach gelb und wird im ungefilterten Licht schon nach einer Stunde intensiv gelb. Pl.-Nr. 1651: m. F., $t = 16$; Pl.-Nr. 1653: o. F., $t = 2$; der violette Spektralteil fehlt; im übrigen: Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 46$.

$\Delta\nu = 147 (8) (\pm e, c, + b); 164 (8) (\pm e, c); 278 (3) (f, \pm e); 323 (5) (\pm e, c); 439 (1) (e, c); 481 (3) (e, c); 569 (1) (e, c); 656 (4) (e, c); 748 (1/2) (e); 788 (4) (e, c); 1029 (10) (k, f, e); 1049 (0) (e); 1158 (4) (k, e); 1179 (2) (e); 1247 (4) (k, e); 1296 (3) (k, e); 1450 (1) (e); 1478 (1) (e); 1567 (4) (e); 1581 (3) (e); 2835 (0?) (k); 2927 (1) (k); 3014 (1) (k, e); 3061 (1?) (k).$

14. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 95·6—95·9°; Kp. 216·7—218·1° (Lit. Kp. 223°; 213—216°); $n_D^{23} = 1·5762$. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1666: m. F., $t = 16$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1669: o. F., $t = 9$ bei einmaligem Wechsel wegen Verfärbung nach Rot; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 48$.

$\Delta\nu = 192 (1) (e); 263 (8) (k, \pm e, c); 321 (3b) (k, \pm e, c); 413 (0) (k, e); 478 (1/2) (k, e); 503 (0) (e, c); 598 (2) (e, c); 625 (3) (e, c); 688 (1/2) (e); 789 (10) (k, g, f, e, c); 995 (2) (k, e); 1030 (2) (e); 1069 (5) (k, e); 1165 (4b) (k, f, e); 1240 (3) (k, e); 1292 (3) (k, e); 1383 (00) (e); 1448 (2b) (k, e); 1482 (00) (e); 1582 (4b) (k, e); 2833 (1) (k); 2933 (0?) (k, e); 3063 (3b) (k, e).$

Jodanisol J.C₆H₄.OCH₃.

15. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₉ 125—125·5°; Kp.₇₃₀ 240·2—241·2° (Lit. Kp.₇₃₀ 239—240°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1681: m. F., $t = 8$; die ursprünglich gelbliche Substanz dunkelt nach; Ugd. m., Sp. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 140 (12sb) (\pm e, c, + b); 248 (9) (\pm e, c); 301 (4) (\pm e); 476 (4) (e, c); 533 (0) (e); 566 (2) (e, c); 645 (7) (e, c); 697 (2) (e); 739 (2) (e); 789 (6) (e, c); 926 (1) (e); 1018 (7) (f, e); 1048 (3) (e); 1159 (4) (e); 1179 (3) (e); 1243 (6) (e); 1287 (3) (e); 1449 (2) (e); 1470 (2) (e); 1570 (6b) (e); 3061 (2b?) (e).$

16. *In Metastellung*. Herstellung durch Diazotieren von *m*-Anisidin und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in warme Jodwasserstoffsäure. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, Schütteln mit Bisulfitlösung. Kp.₁₁ 111·2—112·2° (Lit. Kp.₁₁ 110—110·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist rotstichig und verfärbt sich bei Belichtung m. F. nach Braun. Pl.-Nr. 1654: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s.; $n = 22$.

$\Delta v = 152 (3b) (e, c)$; 165 (2) ($\pm e$); 249 (4) ($\pm e, c$); 443 (0) (e); 645 (2) (f, e, c); 937 (0) (e); 985 (5) (e); 1062 ($\frac{1}{2}$) (e); 1113 (0) (e); 1171 (0) (e); 1233 ($\frac{1}{2}$) (e); 1447 (0) (e); 1560 (1) (e); 1581 (1) (e); 2912 (00) (e).

17. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₅ 133—133·3°; Fp. 49·5° (Lit. Fp. 51—52°). Die Substanz ist rotstichig und vertieft die Farbe schon im gefilterten Licht; im ungefilterten Licht wird sie schnell dunkelrot. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1783: m. F., $t = 5\frac{1}{2}$, bei vergrößerter Spaltbreite, $\vartheta = 66^\circ$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta v = 170 (3) (\pm e)$; 221 (12) ($+ f, \pm e, c$); 313 (2b) (e); 399 (0) (e); 505 (0) (e, c); 585 (3) (e, c); 625 (3) (e, c); 687 ($\frac{1}{2}$) (e); 786 (8) (f, e); 821 (0) (e); 999 (2) (e); 1026 (0) (e); 1060 (4) (e); 1177 (6) (f, e); 1241 (3) (e); 1289 (3) (e); 1395 ($\frac{1}{2}$) (e); 1445 (1b) (e); 1584 (6b) (e).

18. *Paracyananisol* (Methoxy-Benzonitril) $p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. (F.-L.). Zweimalige Vakuumdestillation; Kp.₁₄ 130·6—132·0°; Fp. 60·1° (Lit. Fp. 57°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist gelblichgrün, fluoreszent und verfärbt nach Rotbraun. Pl.-Nr. 1782: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 70^\circ$, einmaliger Wechsel; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 21$.

$\Delta v = 150 (4b) (\pm e)$; 231 (0) (e); 260 (1) (e); 380 (2) ($\pm e$); 470 (2) (e); 588 (2) (e); 639 (3) (e); 706 (3) (e); 808 (7b) (f, e); 1039 (0) (e); 1166 (12) (f, e); 1197 (3) (e); 1255 (2) (e); 1290 (4) (e); 1601 (15) (e); 2223 (12) (e); 3073 (0) (e).

Studien zum Ramaneffekt

XLVII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Benzolpolycarbonsäure ester)

Von

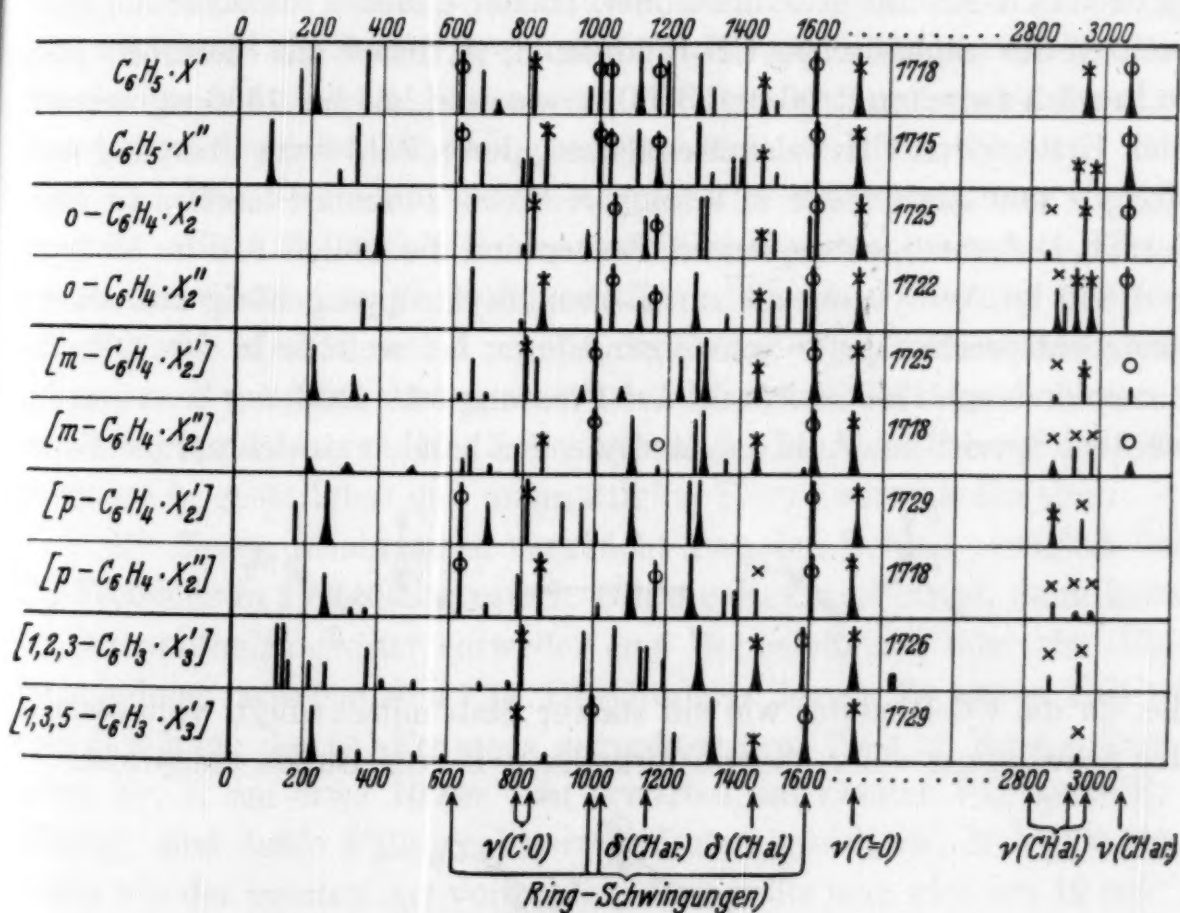
A. PONGRATZ und R. SEKA

Aus dem Physikalischen und Organ.-technolog. Institut der Technischen
und montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Mit 1 Textfigur)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Im Anschlusse an die Messungen an Benzoe-¹ und Phthalsäure-
ester² (Methyl und Aethyl) werden im folgenden die Beobachtungs-
ergebnisse über die Ramanspektren von Isophthalsäure- und Tere-
phthalsäuremethyl- und -äthylester, von 1, 2, 3- und 1, 3, 5-Benzol-

Fig 1. X' = CO.OCH₃; X'' = CO.OC₂H₅

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933), 637.

² K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1.

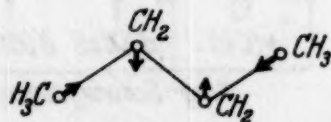
trikarbonsäuretrimethylester mitgeteilt; die gewonnenen Zahldaten sind im Anhang zusammengestellt. Die im Bereiche unter 1800 cm^{-1} gelegenen Linien sind zur besseren Übersicht in Fig. 1 zeichnerisch wiedergegeben.

1. Die Formel für die Substanz ist eingeklammert, wenn nur Beobachtungen im gefilterten Licht vorliegen. Durch Ringe bezeichnet wurden jene Linien, die nach den jetzigen Kenntnissen mit Sicherheit Schwingungen des Benzolrestes C_6H_5 bis C_6H_3 zuzuordnen sind; unter ihnen entspricht die Linie 1160 der Deformationsfrequenz δ (CH), 3070 der Valenzfrequenz ν (CH) der aromatischen CH-Bindung (vgl. Mitteilung XLV). Wie nach aller andern Erfahrung tritt die „Benzolfrequenz“ 1000 auch hier nur bei Mono-, Metadi- und Symm.-trisubstitution auf, die Frequenz 1040 nur bei Mono- und Orthodisubstitution, die Frequenz 620 nur bei Mono- und Paradisubstitution. Die C : C-Frequenz um 1600 ist in allen Derivaten vorhanden.

Die Substituenten $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ und $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ steuern ihrerseits einige zu „inneren“ Frequenzen gehörige Linien bei. Sie sind in der Figur durch Kreuze gekennzeichnet. Hierher gehören zunächst die Frequenzen der aliphatischen CH-Bindungen, zu denen mit Sicherheit jene im Bereich zwischen 2800 und 3000, sowie die Linie bei 1450 zu rechnen sind. Erstere sind CH-Valenzfrequenzen, deren Zahl beim Übergang von Methyl- zum Äthylester in bekannter Weise zunimmt; letztere ist eine der CH-Deformationsfrequenzen. Ferner sind die Linien 810 im Methyl- und 850 im Äthylester als zur Karboxalkylgruppe gehörig anzusehen. Beide entsprechen jener Schwingungsform, bei welcher in $\text{CO} \cdot \text{OR}$ alle Kettenbindungen im *Gleichtakt* auf Pressung oder Drehung beansprucht werden. Speziell im Falle des Methylesters handelt es sich um die Form



die, da die CO-Bindung wie ein starrer Stab mitschwingt, vollkommen der Schwingung einer Viergliederkette, z. B. von Butan, entspricht:



In der Tat liegt die zugehörige Frequenz in Butan ebenfalls bei 833. In Butan bildet sich nachweislich neben der Zickzackform noch die Wannenform aus und gibt dadurch bei gleichartiger Anregung zu einer etwas tiefer (bei 785) gelegenen Frequenz Veranlassung. Ob eine solche

zweite Form auch der Karboxalkylgruppe möglich ist und dadurch gewisse überschüssige Linien im Spektrum der Fig. 1 erklärt werden können, muß einer eingehenden Analyse der Spektren vorbehalten bleiben.

Und endlich ist die bei 1720 gelegene C : O-Frequenz eine „innere Frequenz“ des Substituenten CO . OR, nämlich jene, bei der die zu CO benachbarten Bindungen im *Gegentakt* mit ihr schwingen. Sie ist bekanntlich fast unabhängig von den Massen der an CO sitzenden Substituenten und ihre Variation bei Wechsel der Substituenten ist in erster Linie auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen³. Diese Verhältnisse machen sie besonders geeignet, als „Testlinie“ zu dienen, aus deren Verschiebungen man auf Fernwirkung anderer Substituenten schließen kann.

2. Man kann diese konstitutive Empfindlichkeit der CO-Bindung zu dem Versuch verwenden, Aussagen über den Charakter der C . C-Bindungen des Benzolkernes abzuleiten. Zum Beispiel weiß man, daß die Konjugation der CO-Doppelbindungen im Oxalsäureester⁴ (Tabelle 1, Nr. 2) die CO-Frequenz um den Betrag $\Delta = 28 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber ihrem Wert in den Estern einbasischer Säuren, Nr. 1, erhöht. Diese Erhöhung geht zurück auf nur 8 cm^{-1} , wenn *eine* CH₂-Gruppe zwischen die CO-Bindungen geschoben wird (Malonester, Nr. 3), sie verschwindet für *zwei* dazwischen liegende CH₂-Gruppen (Bernsteinsäureester, Nr. 4). Die H₂C . CH₂-Brücke schirmt die erhöhende Wirkung vollkommen ab. Anders die HC : CH-Brücke in den zweibasischen ungesättigten Säureestern, Nr. 6, die eine Weiterleitung der erhöhenden Wirkung etwa im selben Maße, nämlich um $\Delta = +10$, zuläßt, wie die einfache Methylen-Gruppe in Nr. 3; den Bezugswert muß in diesem Fall der einbasische *ungesättigte* Säureester, Nr. 5, beistellen, da die Absolutwerte der CO-Frequenz in gesättigten und ungesättigten Estern verschieden sind.

Mit diesen Erfahrungen vergleicht man den Befund bezüglich der CO-Frequenz in Phthalsäureestern. Gilt die KEKULE-Formel, dann kann im Orthophthalsäureester entweder eine Doppelbindung oder eine Einfachbindung zwischen den CO . OR-Gruppen liegen. Im ersten Fall ist eine Erhöhung der CO-Frequenz gegenüber dem Wert im Benzoesäureester, Nr. 7, um etwa 10 cm^{-1} zu erwarten, im zweiten Fall keine Erhöhung; sind *beide* Fälle realisiert und etwa gleich viel Moleküle der ersten wie der zweiten Art vorhanden, dann sollte man zwei um 10 cm^{-1} auseinanderliegende CO-Frequenzen oder, wenn sie im Spektrum nicht

³ Vergleiche neuerdings K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. **27** (1934) 176.

⁴ Es sind Mittelwerte der CO-Frequenz aus den wenig verschiedenen Werten für Methyl- und Äthylester angegeben.

mehr getrennt werden können, *eine* Bande mit $\Delta = +5$ und vergrößerter Breite erwarten.

Tabelle 1.

Verschiebung Δ der CO-Frequenz in den Estern mehrbasischer Säuren.

Ester der:	Formel	ω (CO)	Δ
1. einbasischen gesätt. Säure	R.CO.OR	1734	—
2. Oxalsäure	RO.OC.CO.OR	1762	+ 28
3. Malonsäure	RO.OC.CH ₂ .CO.OR	1742	+ 8
4. Bernsteinsäure	RO.OC.H ₂ C.CH ₂ .CO.OR	1733	— 1
5. einbasischen ungesätt. Säure	R.HC:CH.CO.OR	1714	—
6. zweibasischen „ „	RO.OC.HC:CH.CO.OR	1724	+ 10
7. Benzoesäure	C ₆ H ₅ .CO.OR	1717	—
8. } Phthalsäure { in Orthostellung	RO.OC.C ₆ H ₄ .CO.OR {	1723	+ 6
9. } „ Meta- „		1722	+ 5
10. } „ Para- „		1723	+ 6

Man findet im Orthophthalsäureester, Nr. 8, eine Verschiebung um $\Delta = +6$, aber keine Verbreiterung. Daraus und aus dem Umstand, daß die Orthostellung in bezug auf den Wert der Verschiebung Δ keinerlei Bevorzugung gegenüber der Meta- und Parasubstitution, Nr. 9 und 10, hat, wurde a. a. O.⁵ geschlossen, daß sich zwischen den Substituenten in Orthostellung eine C-C-Einfachbindung befände; denn wäre für die beobachtete Erhöhung Δ eine zwischenliegende C : C-Brücke bedingend, sei es bei allen Molekülen, sei es nur bei einem Teil, dann müßte sich dies in einer Vorzugsstellung der Orthosubstitution äußern.

Offen bleibt dabei die Antwort auf die Frage, wie dann die Erhöhung Δ in allen drei Phthalsäureestern zu erklären ist. Und gegen diese an sich logische Auslegung lassen sich überdies Erfahrungen anführen, die mittlerweile an neuem Versuchsmaterial gewonnen wurden. In Tabelle 2 ist die konstitutive Beeinflussung der CO-Frequenz in der Karboxalkylgruppe durch einen Substituenten X (Spalte 1) zusammengestellt, das eine Mal (Spalte 2), wenn X von CO durch eine C : C-Brücke getrennt ist, das andre Mal (Spalte 3) für orthosubstituierte Benzoesäureester, bei denen eine aromatische C . C-Bindung die Brücke bildet. Die angegebenen Δ -Werte sind die Frequenzdifferenzen gegen den „Normalfall“ mit X = H. Man sieht, wie ähnlich sich in qualitativer und quantitativer Hinsicht eine C : C-Doppelbindung mit der aromatischen C . C-Bindung verhält, wenn beide als Brücke zwischen X und CO dienen. Setzt man wieder die Gültigkeit der KEKULESCHEN Formulierung des Kernes mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung voraus, so

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 22 (1934) 187.

spricht dieser Befund doch sehr dafür, daß bei mindestens einem Teil der Moleküle eine C : C-Doppelbindung zwischen der Substituenten in Orthostellung liegt.

Tabelle 2.
Vergleiche.

X	$\text{H}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{C} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$	$o\text{-X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$
NH ₂	1663 (6) — 51	1681 (5) — 36
CH ₃	1715 (5) + 1	1715 (8) — 2
H	1714 (5) —	1717 (8) —
Cl	1715 (6) 0	1719 (5) + 2
CO · OR	1724 (8) + 10	1722 (6) + 5
1	2	3

Dagegen läßt sich aber sofort wieder der Einwand erheben, daß sich nach den in der anschließenden Mitteilung XLVIII diskutierten Messungsergebnissen an kernsubstituierten Benzoessäureestern $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$ dieser konstitutive Einfluß von X auf CO in gleicher Art auch bei Meta- und Parasubstitution wiederfindet; allerdings beide Male abgeschwächt, verglichen mit dem Orthoeinfluß, aber in Metastellung stärker abgeschwächt als in Parastellung. Wieder fehlt also die ausgesprochene Bevorzugung der Orthosubstitution, die man erwarten müßte, wenn diese Stellung durch eine C : C-Brücke ausgezeichnet wäre.

Man sieht, die Versuchsergebnisse, an deren Richtigkeit ja nicht zu zweifeln ist, führen bis jetzt noch nicht zwingend zu einer einzigen, alle andern Möglichkeiten ausschließenden Auslegung. Nur eines kommt in den Beobachtungen immer wieder zum Ausdruck: Der Benzolring verhält sich so, wie wenn er Kohlenstoffdoppelbindungen hätte; ob man formuliert: „er verhält sich, wie wenn“, oder ob man sagt: er *besitzt* Doppelbindungen, macht keinen Unterschied aus, wenn man per analogiam von einer Wirkung auf die Ursache schließt. Man meint in beiden Fällen, daß sich die aromatische C · C-Bindung in dem betreffenden Erscheinungsgebiet ähnlich verhält wie die offene ungesättigte C : C-Doppelbindung. An einem Beispiel, das der weiter oben zitierten Arbeit³ von KOHLRAUSCH-PONGRATZ entnommen ist, sei dies noch dargestellt. Es handelt sich um die Erniedrigung Δ , die der Substituent $\text{X} = \text{H}_3\text{C} \cdot \text{HC} : \text{CH}$ im Molekül $\text{Y} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ bezüglich der CO-Frequenz verursacht, verglichen mit dem „Normalwert“ dieser Frequenz im $\text{Y} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ mit gesättigtem Substituenten $\text{Y} = \text{R}$ [$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ usw.]. In Spalte 1 der Tabelle 3 ist der zweite variierte Substituent eingetragen, Spalte 2 enthält die „Normalwerte“ der CO-Frequenz im Molekül $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$, Spalte 3 die CO-Werte in $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$, sowie die Erniedrigungen Δ . In Klammern sind neben den Frequenzwerten die Linienintensitäten in ganz rohem und nur ungefähr vergleichbarem

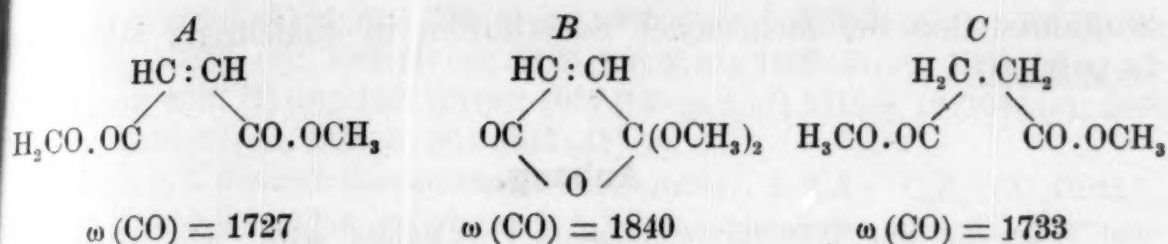
Maße angegeben. Man erkennt erstens die für den koordinativ ungesättigten Substituenten charakteristische Erniedrigung Δ und ihren Gang mit X und zweitens die ebenso charakteristische Erhöhung der Intensität, wenn sie auch wegen Nichtvergleichbarkeit der Aufnahmebedingungen nicht in allen hier verwendeten Fällen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 3.
Vergleiche.

	R.CO.X	H ₃ C.HC:CH.CO.X		C ₆ H ₅ .CO.X	
X	ω (CO)	ω (CO)	Δ	ω (CO)	Δ
OH	1656 (3)	1652 (?)	— 4	1647 (3)	— 9
NH ₂	1662 (4)	1658 (12)	— 4	1652 (3)	— 10
OR	1734 (3)	1714 (4)	— 20	1716 (9)	— 18
H	1718 (3)	1685 (17)	— 33	1696 (15)	— 22
C ₆ H ₅	1680 (13)	1649 (4)	— 31	1653 (10)	— 27
R	1710 (4)	1668 (14)	— 42	1678 (12)	— 32
Br	1813 (2)	fehlt		1769 (10)	— 44
Cl {	1792 (4)	1744 (4)	— 48	1727 (7)	— 65
		1761 (7)	— 31	1768 (11)	— 24
1	2	3		4	

In Spalte 4 endlich sind die CO-Werte mit den relativen Linienintensitäten und den Erniedrigungen Δ eingetragen für den Fall, daß Y der Phenylrest C₆H₅ ist. Man sieht nicht nur, daß sich die Δ -Werte von nahe gleichem Absolutwerte einstellen und daß auch die Intensitätserhöhungen auftreten, sondern darüber hinaus, daß die Abhängigkeit der Δ von X die gleiche ist wie in Spalte 3. Der Phenylrest verhält sich genau so, „wie wenn er an der substituierten Stelle eine C:C-Doppelbindung besäße“.

3. Noch von einer andern Seite her kann man eine Beantwortung auf die Frage suchen, ob sich bei Orthosubstitution die Substituenten links und rechts von einer Doppel- oder Einfachbindung befinden. Beim Maleinsäuremethylester A tritt neben der normalen CO-Frequenz ω (CO) = 1727 eine abnormale erhöhte ω' (CO) = 1840 auf, die als Anzeichen dafür angesehen wird, daß ein Bruchteil der Moleküle in der Oxy-laktonform B vorhanden ist. Der Bernsteinsäureester zeigt nur eine Normalfrequenz ω (CO) = 1733, liegt also offenbar nur in der Normalform C vor.



Angenommen, daß die Nichtausbildung der zweiten Form beim Bernsteinsäureester *nicht* eine Folge der freien Drehbarkeit um die C.C-Einfachbindung ist, dann kann der Unterschied im Verhalten von A und C nur auf den Unterschied im Bindungszustand der Kohlenstoffkette geschoben werden. Ist dies so, dann führt das Faktum, daß der Orthophthalsäureester ebenfalls nur *eine* CO-Frequenz besitzt, die Oxylaktonform sich somit nicht ausbilden kann⁶, zum Schluß, daß sich zwischen den Substituenten nur eine C.C-Einfachbindung befindet; führt aber auch zu der Forderung, daß bei 1,2,3-Substitution sich zwischen einem Paar der Substituenten nun eine Doppelbindung befinden *muß*, wenn die KEKULE-Formel gilt, sich daher jetzt eine zweite erhöhte CO-Frequenz einstellen sollte. Das Experiment ergab (vgl. Fig. 1) in der Tat das Vorhandensein einer erhöhten CO-Frequenz bei 1827. Ihre Intensität ist jedoch so gering, daß die Linie, obwohl auf beiden Aufnahmen eben noch erkennbar, nicht als völlig gesichert gelten kann. Ein positiver Ausfall des Versuches wäre eine starke Stütze für die Richtigkeit der KEKULE-Formel gewesen, der mehr oder weniger negative Ausfall besagt hingegen nicht viel, weil er auch dadurch bedingt sein kann, daß für die Ausbildung der Oxylaktonform nicht der Charakter der zentralen C.C-Bindung, vielmehr jene Umstände maßgebend sind, die eine bestimmte relative Lage der Substituentenketten zueinander begünstigen.

Versucht man das Ergebnis dieser Studie kurz zusammenzufassen, so kann man etwa sagen: In bezug auf alle bisher beobachteten konstitutiven Einflüsse einerseits, in bezug auf das Auftreten von Frequenzen im Gebiete der Doppelbindungen und auf die absolute Höhe der aromatischen CH-Frequenzen andererseits, verhält sich im Erscheinungsgebiet der Schwingungsspektren alles so, wie wenn der Kern C:C-Doppelbindungen enthielte. Versucht man aber näher an die Dinge heranzukommen, so werden die Aussagen verschwommen; so gelingt es z. B. nicht, die erwarteten Doppelbindungen relativ zu den Sub-

⁶ Zusatz bei der Korr.: In einer soeben [Ber. 68 (1935) 1331] erschienenen Arbeit teilen Kirpal-Galuschka-Lassak mit, daß die Reindarstellung der Oxylaktonform des Phthalsäure-Dimethylesters möglich ist. Das Ramanspektrum dieses neuen Körpers wäre von großem Interesse; wir hoffen, darüber bald berichten zu können.

stitutionsstellen bei mehrfacher Substitution in eindeutiger Weise zu lokalisieren.

Anhang.

Für die um 1700 cm^{-1} gelegene C:O-Bande wird, wie üblich, die Bandenbreite angegeben.

Phthalsäuredimethyl- und -diaethylester $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO.OR})_2$ vgl. KOHL-RAUSCH-PONGRATZ-SEKA (l. c.).

1. *Isophthalsäuredimethylester* $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO.OCH}_3)_2$. Die Darstellung des Dimethyl- und Diaethylesters, Nr. 2, erfolgte durch Umsetzung des Isophthalsäurechlorides mit überschüssigem absolutem Methyl- bzw. Aethylalkohol. (A. v. BAEYER, V. VILLINGER, Liebigs Ann. Chem. **276** (1893) 258) Bei der Gewinnung des Isophthalsäurechlorides erwies es sich als vorteilhaft, die Umsetzung des Chlorierungsmittels (Phosphorpentachlorid) mit der in trockenem Benzol aufgeschlämmten Isophthalsäure vorzunehmen. Die Reinigung der Ester erfolgte durch Vakuumdestillation bzw. durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Dimethylester: Fp. 67° (Lit. Fp. $67\text{--}68^\circ$). Pl.-Nr. 894; m. F., $t = 12$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 219 (4b) (e)$; $332 (2b) (f, \pm e)$; $362 (1/2) (e)$; $622 (1/2) (e)$; $654 (3) (e)$; $693 (1/2) (e)$; $803 (7) (e)$; $833 (3) (e)$; $956 (1b) (e)$; $997 (9b) (e)$; $1068 (1sb) (e)$; $1236 (3b) (f, e)$; $1281 (4) (e)$; $1304 (8b) (e)$; $1444 (3b) (f, e)$; $1606 (11b) (e)$; $1725 \pm 10 (12b) (f, e)$; $2871 (1/2b) (e)$; $2955 (3) (e)$; $3081 (1) (e)$.

2. *Isophthalsäurediaethylester*⁷ $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO.OC}_2\text{H}_5)_2$. Bezüglich der Darstellung vergleiche 1. Kp.₁₈ 175° ; Kp.₇₃₃ 286° (Lit. Kp. 285°). Pl.-Nr. 868; m. F., $t = 14$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 32 (1)$.

$\Delta\nu = 205 (1b) (\pm e, c)$; $312 (1/2 sb) (e)$; $491 (0b) (e)$; $630 (1) (e)$; $650 (2) (e)$; $709 (0) (e)$; $780 (2b) (e, c)$; $855 (3) (e, c)$; $996 (8) (f, e)$; $1102 (4b) (e)$; $1171 (1/2) (e)$; $1274 (4) (f, e)$; $1299 (5b) (e)$; $1363 (1) (e)$; $1443 (3b) (f, e)$; $1584 (1/2) (e)$; $1607 (12b) (e)$; $1718 \pm 6 1/2 (11b) (f, e)$; $2874 (1b) (e)$; $2932 (2) (e)$; $2977 (2b) (e)$; $3085 (1b) (e)$.

3. *Terephthalsäuredimethylester* $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO.OCH}_3)_2$. Darstellung aus dem Chlorid der Säure, die selbst durch Oxydation von *p*-Toluylsäure gewonnen wurde, und absolutem Methylalkohol. Fünfmalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 140.5° (Lit. Fp. 140°). Pl.-Nr. 1224; m. F., $t = 12$, $\vartheta = 150^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 20$.

$\Delta\nu = 172 (3) (\pm e)$; $266 (7b) (\pm e)$; $630 (7) (\pm e)$; $705 (3b) (e)$; $814 (10) (\pm e)$; $912 (3) (e)$; $960 (3) (e)$; $1004 (1) (e)$; $1104 (8b) (e)$; $1262 (5) (e)$; $1291 (8b) (e)$; $1609 (12) (e)$; $1729 \pm 9 (9b) (e)$; $2873 (3b?) (e)$; $2959 (2) (e)$; $3050 (5?) (e)$.

4. *Terephthalsäurediaethylester* $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO.OC}_2\text{H}_5)_2$. Herstellung analog zu Nr. 3. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ $164\text{--}165^\circ$. Fp. 44° (Lit. Fp. 43.2° , 44°). Pl.-Nr. 1176; m. F., $t = 11$, $\vartheta = 55^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; bei Belichtung o. F. starke Fluoreszenz; $n = 25$.

⁷ Messungen der Ramanspektren von Iso- und Terephthalsäurediäthylester wurden von G. B. BONINO, R. MANZONI und ANSIDEI [Accad. d. Sc. d. Inst. di Bologna 9/1 (1933/34) 27] mitgeteilt. Die Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen ist im allgemeinen zufriedenstellend.

$\Delta\nu = 256 (3sb) (\pm e); 336 (0) (e); 366 (0) (e); 630 (5) (e, c); 701 (1) (e); 791 (3) (e); 853 (7) (e); 1008 (1) (e); 1106 (6b) (f, e); 1169 (4) (e); 1269 (9b) (f, e); 1361 (2) (e); 1397 (2) (e); 1447 (2) (e); 1607 (15) (g, f, e); 1718 \pm 12 (10b) (e); 2876 (1?) (e); 2940 (0) (e); 2982 (0) (e); 3047 (3?) (e).$

5. 1, 2, 3-Benzoltrikarbonsäuretrimethylester, 1, 2, 3 — $C_6H_3 (CO.OCH_3)_3$.

Die von Fränkel-Landau gelieferte 1, 2, 3-Trikarbonsäure wird in das neutrale Silbersalz verwandelt und dieses in absolut ätherischer Lösung mit Jodmethyl behandelt. Das Reaktionsprodukt wird einmal aus 20prozentigem Alkohol umkristallisiert und zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Fp. 101.2—102.5° (Lit. Fp. 101—102°). Pl.-Nr. 1458; m. F., $t = 6$, $\vartheta = 120^\circ$; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1460; m. F., $t = 10$, $\vartheta = 120^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 37$.

$\Delta\nu = 135 (7) (\pm e); 143 (7) (e, c); 155 (2) (\pm e); 216 (2) (\pm e, c); 261 (2) (\pm e); 375 (3) (\pm e, c); 418 (1/2) (\pm e, c); 506 (1/2) (e); 689 (0) (e); 769 (0) (e); 806 (5) (e); 956 (4) (e); 1061 (5) (f, e); 1133 (3) (e); 1148 (3) (e); 1197 (2) (e); 1295 (6b) (e); 1455 (4b) (e); 1583 (5) (f, e); 1726 \pm 9 1/2 (8b) (e); 1827 (0) (e); 2872 (1?) (e); 2948 (2) (e); 3047 (3?) (e).$

6. 1, 3, 5-Benzoltrikarbonsäuretrimethylester 1, 3, 5- $C_6H_3 (CO.OCH_3)_3$.

Nach der Methode von ULLMANN [Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903) 1799] wurde die zugehörige Säure durch Oxydation von 1, 3-Dimethyl-5-Benzoesäure mittels Kaliumpermanganat in wässriger Suspension gewonnen und nach WEGSCHEIDER [Mh. Chem **31** (1910) 1284, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **119** (1910) [1284] zum Trimethylester verestert. Der rohe Ester wurde nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak einmal aus Methanol umkristallisiert und zweimal im Hochvakuum destilliert. Fp. 142.7—143.7° (Lit. Fp.: 142°, 143°, 144°). Pl.-Nr. 1327; m. F., $t = 5$, $\vartheta = 156^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 15$.

$\Delta\nu = 225 (4b) (f, e); 305 (1) (e); 355 (0) (e); 515 (0) (e); 596 (1/2) (e); 796 (4) (f, e); 870 (1/2) (e); 1000 (7) (f, e); 1227 (2) (e); 1333 (5b) (e); 1448 (2b) (e); 1598 (4b) (e); 1729 \pm 6 (6b) (e); 2956 (1/2) (e); 3048 (3?) (e).$

Studien zum Ramaneffekt

XLVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Kernsubstituierte Benzoessäureäthylester)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

W. STOCKMAIR

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen
Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Im folgenden werden die Ramanspektren von kernsubstituierten Benzoessäureäthylestern $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ mitgeteilt, und zwar für $X = NH_2$ (*o*, *m*, *p*), $X = OH$ (*o*, *m*, *p*), $X = Cl$ (*o*, *m*, *p*), $X = Br$ (*o*, *m*, *p*), $X = NO_2$ (*o*, *m*, *p*). Zusammen mit den in Mitteilung XXXI¹ veröffentlichten Toluylsäureäthylestern mit $X = CH_3$ sind nun die Spektren aller erreichbaren kernsubstituierten Benzoessäureäthylester für die Diskussion bereitgestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

1. In Fig. 1 sind die gefundenen Spektren graphisch zusammengestellt. Die Orientierung ist jetzt, wo einer der beiden Substituenten die linienreiche $CO \cdot OC_2H_5$ -Gruppe ist, merklich schwieriger; darum wurden auch im Spektrum der Nitrobenzoessäureester die beiden zur Nitrogruppe gehörigen Linien:

in ortho:	$\omega_1 = 1348$ (20 b)	$\omega_2 = 1529$ (5)
meta:	$\omega_1 = 1345$ (15)	$\omega_2 = 1528$ (4)
para:	$\omega_1 = 1340$ (15 b)	$\omega_2 = 1528$ (4)

nicht eingezeichnet.

Zunächst kann man die von anderen disubstituierten Benzolen (Mitteilung XLV) her bekannten Kernfrequenzen, die vom Substituenten fast unabhängig sind, aussondern und durch Ringe bezeichnen. Es sind dies die Linien mit $\omega = 1037$, 1155 und 1590 für Ortho-, $\omega = 994$, 1161

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 637.

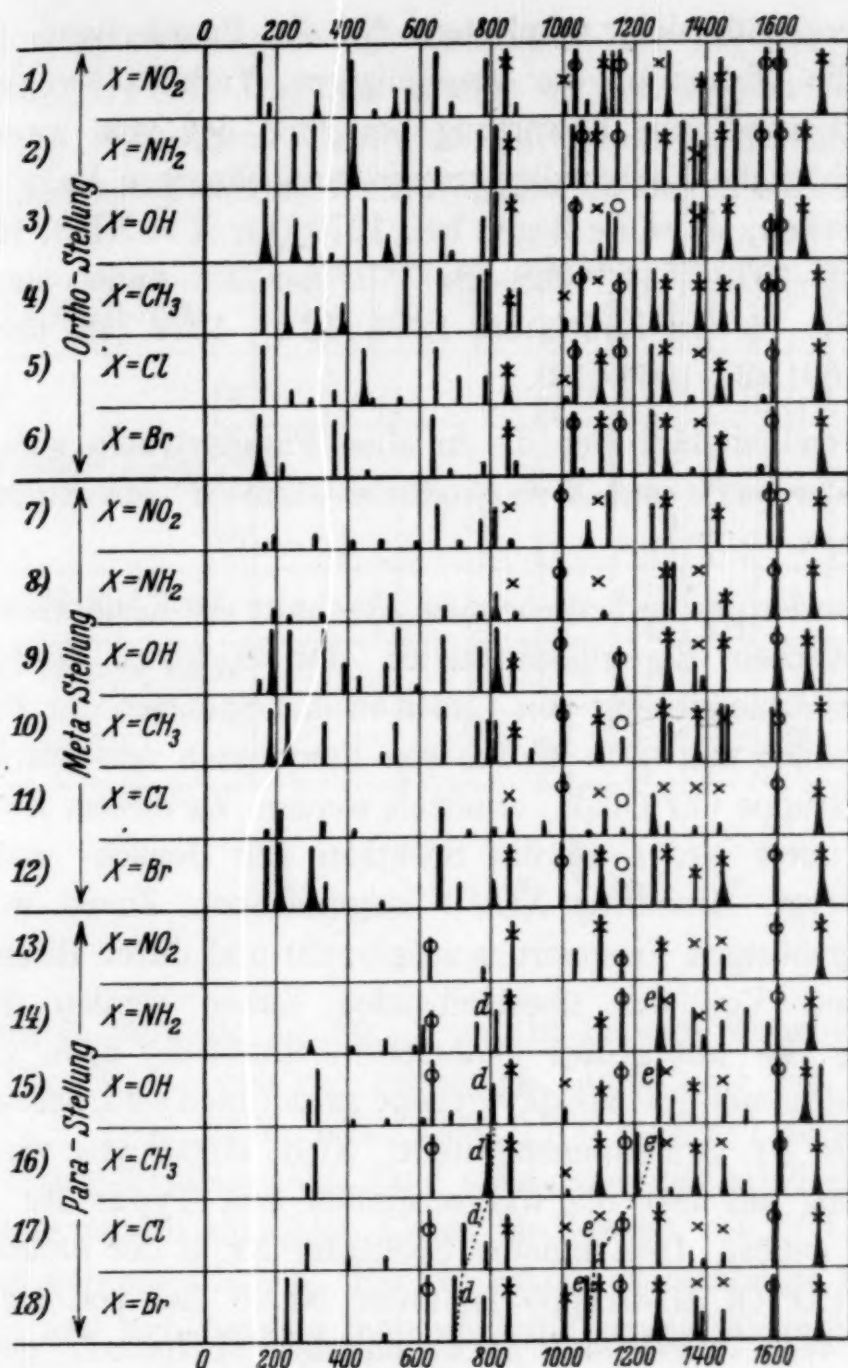


Fig. 1. Die Ramanspektren kernsubstituierter Benzoesäureäthylester.

und 1590 für Meta-, $\omega = 634$, 1169 und 1590 für Paraderivate. In Übereinstimmung mit dem in Mitteilung XLV abgeleiteten Erfahrungen zeigt sich auch hier:

a) Daß 1037 im Ortho- und 634 im Paraspektrum ein wenig vom Substituenten X abhängen.

b) Daß 1600 im Ortho- und Metaspektrum die Tendenz zur Aufspaltung hat, im Paraspektrum (mit einer Ausnahme) nicht.

c) Daß die Frequenz um 1160 von Ortho nach Para zunimmt und die Mittelwerte 1159, 1163 und 1168 aufweist; ihre Intensität scheint für die Metasubstitution am geringsten zu sein.

Weiters läßt sich, mindestens für die Paraderivate, für deren Spektren die Diskussion der einschlägigen Verhältnisse weit genug fortgeschritten ist, eine Erwartung bezüglich der vom zweiten Substituenten (hier die Karboxalkylgruppe) unabhängigen Lage der Linie „e“ aussprechen; sie sollte liegen bei: 1270 (für $X = \text{NH}_2$), 1253 (OH), 1209 (CH_3), 1079 (Cl), 1068 (Br). In der Tat findet man in den Spektren Nr. 14—18 Linien bei 1270 (12 b), 1273 (12, überdeckt?), 1208 (6), 1091 (2), 1068 (10).

Und endlich läßt sich die in allen Paraderivaten zwischen 700 und 850 auftretende und X-empfindliche „Linie d“ mit einiger Sicherheit erkennen.

2. Wurden im vorhergehenden Abschnitt die Kenntnisse über die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Spektren disubstituierter Benzole zur Agnoszierung von Linien in den Spektren der Fig. 1 verwendet, so sollen nun noch die inneren Frequenzen der aromatisch gebundenen Gruppe $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ermittelt werden. Zu diesem Zwecke sind in Fig. 2 unter Nr. 1—4 die Spektren der Benzoe- und Phthalsäureester (vgl. Mitteilung XLVI) eingezeichnet. Zuerst werden die zum Ring gehörigen Frequenzen aufgesucht und durch Ringelung gekennzeichnet. Von den überbleibenden Linien werden die lagenkonstanten, die mit großer Wahrscheinlichkeit der allen vier Molekülen gemeinsamen Karboxalkylgruppe zuzuordnen sind, herausgesucht, und in Zeile Nr. 5 zusammengestellt. Nicht einbezogen wurde dabei die Frequenz um 780, die wahrscheinlich zum Typus der „d-Linie“ des Ringes gehört. Dem inneren Spektrum Nr. 5 der aromatisch gebundenen $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ist unter Nr. 6 das von CHENG² auf analogem Weg abgeleitete Spektrum der aliphatisch gebundenen Karboxalkylgruppe und unter Nr. 7 das Spektrum von Äthylalkohol gegenübergestellt. Für letzteren sind die mit ω_1 , ω_2 , ω_3 bezeichneten Frequenzen den in der Figur angegebenen Schwingungstypen des unsymmetrischen, gewinkelten Dreimassensystems $(\text{HO}) \cdot (\text{CH}_2) \cdot (\text{CH}_3)$ zuzuordnen. Die zu ω_2 analoge Schwingungsform der fünfgliedrigen Kette in der Karboxalkylgruppe ist jene, bei der alle Bindungen im *Gleichtakt* auf Dehnung bzw. Pressung beansprucht werden.



² H. C. CHENG, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 288.

Im wesentlichen schwingt also auch hier nur das Dreimassensystem $O \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Dagegen handelt es sich bei der um 1700 gelegenen „C:O-Frequenz“ um eine Anregung, derzufolge die C:O-Bindung in *Gegenphase* zu ihren Nachbarbindungen schwingt³.

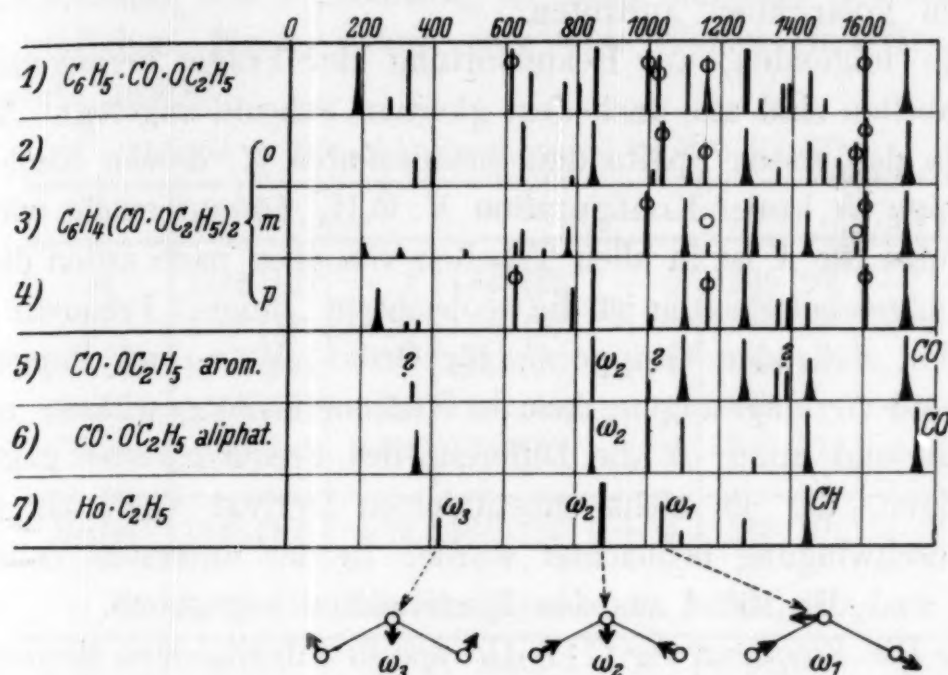


Fig. 2.

Werden nun die in Fig. 2 als zu inneren Schwingungen der Gruppe $CO \cdot OC_2H_5$ gehörig erkannten Linien mit den Frequenzen 850, 1000 (?), 1100, 1270, 1360, 1450, 1700 in Fig. 1 aufgesucht und durch Kreuze gekennzeichnet, dann sieht man, daß mindestens für die Paraderivate nahezu sämtliche Linien im Bereich von 600—1700 ihre Zuordnung gefunden haben. Für die analog vollständige Behandlung der Ortho- und Metaderivate fehlt noch die genaue Kenntnis des Verhaltens der Benzolringschwingungen.

3. Die „inneren“ Frequenzen der Substituenten. In diesem Abschnitt soll noch an Hand des derzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials die wichtige Frage behandelt werden, ob und wie die *Art* des Substituenten und der *Ort* der Substitution auf die Höhe der inneren Frequenz bzw. auf die Festigkeit einer Gruppe des zweiten Substituenten von Einfluß sein kann. Eine gesicherte Beantwortung dieser Frage wäre in zweierlei Hinsicht von großem Wert: Erstens sind gewisse Rückschlüsse auf die Art der Bindung im Benzolkern möglich; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß solche wechselseitige, konstitutive Einflüsse zweier Gruppen, die durch eine C-C-Kette voneinander ge-

³ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176, sowie die Modellversuche von F. TRENKLER, Physik. Z. **36** (1935) 162 und 423.

trennt sind, durch C:C-Doppelbindungen anders, und zwar besser, weitergeleitet werden als durch C.C-Einfachbindungen⁴. Zweitens wäre es denkbar, daß quantitative Analogien zur bekannten und in der Benzolchemie viel verwendeten „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten“ auftreten.

Die folgenden, zur Beantwortung der Frage herangezogenen Zahlentabellen sind alle nach dem gleichen Schema angelegt. Sie enthalten in der ersten Spalte den Substituenten X, dessen Einfluß auf die Gruppe Gr in der Konfiguration $X \cdot C_6H_4 \cdot Gr$ untersucht wird; die Reihenfolge für X ist in allen Tabellen von oben nach unten dieselbe. In den folgenden Spalten ist die beobachtete „innere“ Frequenz der in Diskussion stehenden Gruppe Gr für Ortho-, Meta- und Parastellung von X und Gr eingetragen; dazu in Klammern die geschätzte relative Intensität und unter Δ die Differenz des Frequenzwertes gegenüber demjenigen, der im nicht substituierten Derivat $C_6H_5 \cdot Gr$ für die Gruppenschwingung beobachtet wurde. In der untersten Zeile jeder Tabelle sind die Mittel aus den Einzelwerten angegeben.

a) Die Frequenz der C:N-Gruppe in substituierten Benzonitrilen ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Differenzen Δ sind gegen den „Vergleichswert“ 2224 im Benzonitril selbst gebildet. Die Zahlen der Tabelle lassen weder einen die Versuchsfehler übersteigenden Gang der Mittelwerte noch einen solchen der Einzelwerte erkennen. Die Festigkeit der C:N-Gruppe ist praktisch konstant, die beobachteten Extreme der Frequenzen unterscheiden sich nur um 8 cm^{-1} , d. i. um rund 4 Promille. Sämtliche Werte liegen jedoch etwas höher als im Benzonitril, d. h. alle Δ sind positiv.

Tabelle 1. Die C:N-Frequenz in $X \cdot C_6H_4 \cdot CN$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH ₃	2225 (12)	+ 1	2232 (10)	+ 8	2228 (10)	+ 4
Cl	2232 (7)	+ 8	2233 (8)	+ 9	2231 (7)	+ 7
Br	2229 (8)	+ 5	2230 (10)	+ 6	2229 (5)	+ 5
Mittel	2229	+ 5	2232	+ 8	2229	+ 5

b) Die Frequenzen der NO₂-Gruppe sind im Nitrobenzol $\omega_1 = 1522$ (2) und $\omega_2 = 1341$ (7). ω_2 gehört zur symmetrischen, ω_1 zur antisymmetrischen Valenzschwingung (vgl. Fig. 2) der symmetrischen gewinkelten O:N:O-Gruppe. Die in substituierten Nitrobenzolen beobachteten Werte (bezüglich Nitrotoluol, Nitrobenzaldehyd, Nitrobenzoesäure, vgl. S. R. E. p. 334/336) sind in Tabelle 2 und 3 ein-

⁴ Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 22 (1934) 187.

getragen. Die Mittelwerte zeigen nur für ω_2 einen schwachen Gang in dem Sinn, daß Δ für Orthostellung am größten ist. Die Einzelwerte dagegen zeigen einen für ω_1 und ω_2 in Orthostellung gemeinsamen und deutlichen Gang im Sinne einer Zunahme von Δ von oben nach unten. Für Metastellung und Parastellung ist diese Zunahme nur für ω_1 erhalten geblieben, für ω_2 jedoch verwischt. Wieder sind die Δ aller Mittelwerte positiv.

Tabelle 2. Die NO_2 -Frequenz ω_1 in $\text{X.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH_3	1342 (10)	+ 1	1343 (20)	+ 2	1340 (20)	— 1
Cl	1346 (1)	+ 5	1346 (6)	+ 5	1346 (5)	+ 5
CO.OR	1348 (20)	+ 7	1345 (15)	+ 4	1340 (15)	— 1
CO.OH	1355 (10)	+ 14	1344 (10)	+ 3	1344 (3)	+ 3
CO.H	fehlt	fehlt	1345 (8)	+ 4	1343 (5)	+ 2
Mittel	1348 (10)	+ 7	1345 (12)	+ 4	1343 (10)	+ 2

Tabelle 3. Die NO_2 -Frequenz ω_1 in $\text{X.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH_3	1519 (3)	— 3	1523 (4)	+ 4	1519 ($1/2$)	— 3
Cl	—	—	—	—	—	—
CO.OR	1529 (5)	+ 7	1528 (4)	+ 6	1528 (4)	+ 6
CO.OH	1536 (2)	+ 14	1530 (4)	+ 8	—	—
CO.H	fehlt	fehlt	1534 (4)	+ 12	1538 ($1/2$)	+ 16
Mittel	1528 (2)	+ 6	1529 (3)	+ 7	1528 (2)	+ 6

c) Die inneren Frequenzen der Karboxalkylgruppe. In Tabelle 4 und 5 sind die Zahlenwerte für die Frequenz ω_2 der Esterkette (vgl. Fig. 2) und für die C:O-Gruppe in substituierten Benzoesäureestern zusammengestellt. Im Benzoesäureäthylester sind die Bezugswerte $\omega_2 = 848$ und $\nu(\text{CO}) = 1715$.

Tabelle 4. Die Frequenz ω_2 in $\text{X.C}_6\text{H}_4.\text{CO.OC}_2\text{H}_5$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
OH	860 (5)	+ 12	862 (3)	+ 14	855 (10)	+ 7
NH_2	854 (4)	+ 6	861 (0)	+ 13	853 (10)	+ 5
CH_3	854 (3)	+ 6	859 (3)	+ 11	855 (8)	+ 7
Cl	852 (3b)	+ 4	850 (2b)	+ 2	850 (4)	+ 2
Br	852 (4)	+ 4	857 (5)	+ 9	850 (8)	+ 2
CO.OR	847 (4)	— 1	855 (3)	+ 7	853 (7)	+ 5
NO_2	842 (10)	— 6	855 ($1/2$)	+ 7	859 (4)	+ 11
Mittel	851	+ 3	857	+ 9	853	+ 5

Tabelle 5. Die C:O-Frequenz in $X.C_6H_4.CO.OC_2H_5$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
OH {	—	—	1719 (6)		1715 (4)	
	1670 (10)	— 45	1686 (9)	— 27	1680 (7)	— 35
NH ₂	1681 (5)	— 34	1701 (4)	— 14	1690 (9)	— 25
CH ₃	1715 (8)	0	1718 (8)	+ 3	1712 (9)	— 3
Cl	1719 (5)	+ 4	1712 (4)	— 3	1715 (8)	0
Br	1722 (6)	+ 7	1718 (11)	+ 3	1714 (12)	— 1
CO.OR	1722 (6)	+ 7	1718 (11)	+ 3	1718 (10)	+ 3
NO ₂	1726 (8)	+ 11	1719 (4)	+ 4	1719 (7)	+ 4
Mittel	1708	— 7	1710	— 5	1707	— 8

ω_2 zeigt für Orthostellung einen deutlichen Gang im Sinn einer Abnahme der Einzelwerte bzw. der Zahlen für Δ von oben nach unten. Für Meta- und Parastellung verschwindet der regelmäßige Gang der Zahlen. Die mittleren Δ -Werte sind wieder durchwegs positiv.

Die stärkste Beeinflussbarkeit zeigt die CO-Bindung. In allen drei Stellungen nimmt Δ von oben nach unten zu; am stärksten in Orthostellung. Dazu ist jedoch anzumerken, daß Meta- und Paraoxybenzoesäureester *zwei* CO-Frequenzen aufweisen, von denen die weniger intensiven keine abnormen Erniedrigungen zeigen. Der Fall ist ungeklärt, und wir sind im Begriff, der Ursache für die Linienverdoppelung nachzugehen; jedenfalls ist es derzeit noch nicht berechtigt, die intensivere und tiefere dieser beiden Frequenzen als die für die untersuchten Zusammenhänge maßgebende anzusehen. Infolge der starken Erniedrigung der CO-Frequenz in den Oxy- und Amino-benzoesäureestern sind die mittleren Δ nun negativ. Der Frequenzgang für das Ortho- und das Paraderivat bleibt jedoch auch bestehen, wenn man von den beiden ersten Substanzen ganz absieht. In diesem Falle würden die mittleren Δ positiv werden, so wie bei allen anderen Beispielen.

d) *Zusammenfassung* der Ergebnisse dieses Abschnittes. Bei Untersuchung des konstitutiven Einflusses, den verschiedene Substituenten X auf die innere Schwingung bzw. auf die Festigkeit der Bindung einer Gruppe in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung ausüben, ergibt sich: Die CN-Gruppe bleibt praktisch unbeeinflusst. Die NO₂- und CO.OR-Gruppe werden beeinflusst, und zwar in Orthostellung im allgemeinen am stärksten. Die charakteristischen Frequenzen der NO₂- und CO-Gruppe nehmen zu in der Reihenfolge der Substituenten OH, NH₂, CH₃, Cl, Br, CO.OR, NO₂. Dies ist, abgesehen von der Oxygruppe.

die in bezug auf das Ramanspektrum auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt, im wesentlichen jene Reihung, in die sich die genannten Substituenten bezüglich ihrer Fähigkeit, die „Dissoziationskonstante“ der Benzoesäure zu erhöhen, einordnen. Wir beabsichtigen auf diese Verhältnisse noch in anderem Zusammenhang zurückzukommen.

Anhang.

Aminobenzoessäureäthylester $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

1. *In Orthostellung* (Anthranihsaures Äthyl) (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 129·9—130·0°, Kp. 266·2—267·7 (Lit. Kp. 266—268°), $n_D^{20} = 1\cdot5647$. Bisherige Beobachtungen: keine. Wegen Fluoreszenz nur Aufnahme m. F. Pl.-Nr. 1712: m. F., $t = 27$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 38$.

$\Delta\nu = 164$ (6) ($\pm e, c$); 245 (4) (e); 305 (6) ($\pm e, c$); 420 (10 b) ($\pm e, c$); 560 (15) ($f, \pm e, c$); 654 (1) (e); 774 (4) (e); 815 (15) (e, c); 854 (4) (e); 1027 (6) (e); 1056 (8) (e); 1100 (6) (e); 1156 (8) (e); 1238 (15) (e); 1290 (4) ($e?$); 1339 (12) (f, e); 1369 (4) (e); 1384 (3) ($e?$); 1446 (8) (e); 1484 (12) (e); 1557 (10) (e); 1609 (6) (e); 1681 ± 10 (15) (e); 2927 ($1/2$) (e); 2975 (1) (e); 3079 (1) (e); 3277 (00) ($e?$); 3370 (4 b) ($e?$).

2. *In Metastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 158·4—159·0°. Bei Normaldruck liegt der Kp. über 270° (Lit. Kp. 294°); beim Sieden tritt Zersetzung ein. Die Substanz ist gelblich. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1757: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. m.; $n = 23$.

$\Delta\nu = 188$ (1) (e, c); 234 ($1/2$) (e, c); 323 (0) (e); 516 (2) (e); 667 (1) (e); 771 ($1/2$) (e, c); 813 (2 b) (e); 861 (0) (e); 991 (6) (f, e); 1112 ($1/2$) (e); 1293 (4) (g, f, e); 1314 (4) (e); 1364 ($1/2$) (e); 1452 (2) (e); 1594 (4 b) (e); 1701 ± 9 (4 b) (e); 3342 (0 b) (e).

3. *In Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 182·8—183·9°; Fp. 90·2° (Lit. Kp. 90—91°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1763: m. F., $t = 15$, $\vartheta = 105^\circ$, zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 298$ (1 b) (e); 404 ($1/2$) (e); 501 (1) (e, c); 586 ($1/2$) (e); 609 (2) (e); 634 (3) (e, c); 760 (2) (f, e, c); 818 (3) (e, c); 853 (10) (e, c); 1104 (3) (e); 1164 (10) (g, e); 1270 (12 b) (f, e); 1307 (4) (e); 1364 (3) (e); 1388 (1) (e); 1441 (2) (e); 1512 (3) (e); 1571 (2) (e); 1599 (15 b) (f, e); 1690 $\pm 10 1/2$ (9 b) (e); 2971 (00) (e); 3078 (0) (e); 3346 (0) (e); 3369 ($1/2$) (e).

Oxybenzoessäureäthylester $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

4. *In Orthostellung* (Salizylsaures Äthyl) (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₀ 118·2—119·0°, Kp.₂₅ 120·6—121·0° (Lit. Kp.₁₉ 117·8°), $n_D^{20} = 1\cdot5220$. Pl.-Nr. 1701: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 38$.

$\Delta\nu = 171$ (8 b) ($\pm e, c$); 254 (3 b) ($\pm e, c$); 308 (2) ($\pm e$); 354 (0) (e); 447 (5) (e, c); 512 (2 b) (e, c); 560 (10) (e, c); 662 (2) (e); 697 (0) (e); 778 (3) (e); 815 (8) (e, c); 860 (5) (e, c); 1028 (8) (f, e); 1105 (1) (e). 1132 (3) (e);

1150 (3) (e); 1244 (12) (e); 1324 (11b) (e); 1370 (4) (e); 1389 (4) (e); 1460 (8b) (e); 1582 (3) (e); 1612 (4) (e); $1670 \pm 9\frac{1}{2}$ (10b) (e); 2932 (0) (e); 2974 (00) (e); 3075 ($\frac{1}{2}$) (e).

MATSUMO-HAN⁵ geben um acht Linien weniger an; in den Hauptlinien stimmen ihre Ergebnisse mit den unsrigen überein.

5. *In Metastellung.* Herstellung aus *m*-Oxybenzoesäure und absolutem Alkohol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas; hierauf zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 167·4–168·2°; Fp. 73·8° (Lit. Fp. 72–74°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1727: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 80^\circ$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 148$ (2) (e?); 185 (7b) ($\pm e$); 236 (7) (+f, e); 332 (5) (+f, $\pm e$); 387 (2) (e); 424 (1) ($\pm e$); 501 (2) (e); 540 (5) ($\pm e$); 590 ($\frac{1}{2}$) (e); 667 (4) (+f, $\pm e$); 771 (3) (e); 811 (8b) (e); 862 (3) (e); 998 (15) (f, $\pm e$); 1160 (3b) (e); 1290 (10b) (e); 1364 (2) (e); 1393 (1) (e?); 1445 (4) (e); 1602 (10b) (e); 1686 ± 8 (9b) (e); 1719 (6) (e); 2932 (1) (e); 2978 (1) (e); 3073 (2) (e).

6. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 177·1–178·1°; Fp. 116° (Lit. Fp. 117°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1751: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 151^\circ$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 295$ (2) (f, e); 314 (4) ($\pm e$); 412 ($\frac{1}{2}$) (e); 512 ($\frac{1}{2}$) (e); 615 (0) (e); 636 (6) (f, $\pm e$); 698 ($\frac{1}{2}$) (e); 768 (1) (e); 811 (3) (e); 855 (10) ($\pm e$, c); 1004 (1) (e); 1112 (3b) (e); 1167 (8) (e); 1273 (12b) (f, e); 1310 (2) (e); 1367 (3) (e); 1451 (2) (e); 1509 (1) (e); 1601 (15b) (f, e); 1680 ± 13 (7b) (e); 1715 (4) (e); 2930 (0) (e); 2987 (0) (e); 3076 (1) (e).

Toluylsäureäthylester $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Vgl. Mitteilung XXXI (l. c.).

*Chlorbenzoesäureäthylester*⁶ $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

7. *In Orthostellung.* Herstellung [analog zu KEKULE, Liebigs Ann. Chem. 117 (153)] durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf *o*-Chlorbenzoylchlorid. Kp.₂₀ 124·8–125·1°, Kp. 242·8–244·0° (Lit. Kp. 238–242° bzw. 243°). Pl.-Nr. 1638: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1639: o. F., $t = 8$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 69$.

$\Delta\nu = 163$ (5) (k, $\pm e$, c); 241 (1) (e); 288 (0) (e); 361 (1) (e, c); 442 (4b) (k, $\pm e$, c); 470 ($\frac{1}{2}$) (e); 542 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 649 (4) (k, f, e, c); 714 (2) (k, e); 786 (2) (k, e); 852 (3b) (k, $\pm e$, c); 1007 (0) (k, e); 1037 (10) (k, i, f, e); 1112 (4b) (k, e); 1159 (6) (k, e); 1245 (4) (k, e); 1289 (5b) (k, e); 1359 (0) (k, e); 1440 (3b) (k, f, e); 1471 (2) (k, e); 1564 (0) (k, e?); 1586 (9) (k, f, e); 1719 ± 11 (5b) (e); 2869 (1) (p, e?); 2935 (2) (q, k, e); 2973 (4b) (q, k, e); 3070 (10b) (q, p, o, k, e); 3135 (1) (p, k, i).

8. *In Metastellung.* Herstellung [analog LIMPRECT und v. USLAR, Liebigs Ann. Chem. 102 (262)] aus absolutem Alkohol und *m*-Chlorbenzoylchlorid; dreimalige Vakuumdestillation: Kp.₁₅ 114·6–116·2°; Kp. 239·3–241·7° (Lit. Kp. 245°). Die Substanz ist fluoreszent und wird gelbstichig schon bei Belichtung m. F. Pl.-Nr. 1641: m. F., $t = 12$; Ugd. st.; Sp. m.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 170$ ($\frac{1}{2}$) (e); 205 (2) (e, c); 323 (1) (e); 414 (0) (e, c); 654 (2) (e); 738 (0) (e); 804 ($\frac{1}{2}$) (e); 850 (2b) (e); 944 (1) (e); 998 (5) (e); 1072 ($\frac{1}{2}$) (e);

⁵ K. MATSUMO und K. HAN, Bull. chem. Soc. Japan 8 (1933) 333.

1117 (2) (e); 1162 (0) (e); 1248 (3b) (e); 1292 (1) (e); 1364 (0) (e); 1437 (1) (e); 1594 (6) (e); 1712 \pm 6 (4b) (e); 2874 (0) (e?); 2940 (0) (e); 2979 (00) (e); 3073 ($\frac{1}{2}$) (e).

9. *In Parastellung.* Herstellung aus absolutem Alkohol und *p*-Chlorbenzoylchlorid. Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₅ 120·1—120·2°, Kp. 237·4—238·0° (Lit. Kp. 238°). Pl.-Nr. 1659: m. F., $t = 16$; Pl.-Nr. 1658; o. F., $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. st.; Sp. st.; $n = 58$ (1).

$\Delta\nu = 283$ (2) (k, f, $\pm e$); 402 (1) ($\pm e$); 511 (1) (e, c); 628 (4) (k, e, c); 721 (3) (k, e); 785 (2) (k, e, c); 850 (4) (k, e, c); 1016 (2) (k, e); 1091 (10) (k, i, e); 1109 (2) (k, e); 1169 (4) (k, e); 1272 (8) (k, e); 1361 (1) (k, e); 1399 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1452 (1) (k, e); 1590 (10) (k, f, e); 1715 \pm 8 (8) (f, e); 2779 (1) (q, k); 2853 (2) (q, p, k); 2934 (1) (q, o, k, e); 2978 (3) (k, e); 3075 (q, p, o, k, e).

*Brombenzoesäureäthylester*⁶ Br.C₆H₄.CO.OC₂H₅.

10. *In Orthostellung.* Herstellung aus *o*-Brombenzoylchlorid und absolutem Alkohol. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 131·4—131·9°; Kp. 263·6—264·6° (Lit. Kp. 254—255°!) Pl.-Nr. 1771: m. F., $t = 14$; Ugd. s.; Sp. st.; Pl.-Nr. 1772: o. F., verkleinerte Spaltbreite, $t = 18$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 50$.

$\Delta\nu = 153$ (8b) ($\pm e$); 218 (1) (e); 364 (4) (f, $\pm e$); 398 (3) ($\pm e$); 451 ($\frac{1}{2}$) (e); 640 (5) (k, f, e); 687 ($\frac{1}{2}$) (e); 780 (1) (e); 852 (4) (k, e); 870 (1) (e); 1030 (10b) (k, e); 1049 ($\frac{1}{2}$) (k); 1110 (5) (k, e); 1161 (5) (k, e); 1244 (5) (k, e); 1291 (6b) (k, i, e); 1363 (0) (k, e); 1443 (3b) (k, f, e); 1556 ($\frac{1}{2}$) (e); 1586 (10) (k, f, e); 1722 \pm 7 (6b) (e); 2766 (2) (k); 2870 (10b) (k, e); 2926 (4) (k, e); 2978 (3) (k, e); 3075 (4b) (q, k, i, e).

11. *In Metastellung.* Herstellung analog zu 10. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 130·0—130·9°; Kp. 258·0—258·6° (Lit. Kp. 259°, 261·2°). Die Substanz ist gelb und etwas trüb; nach der Belichtung m. F. Stich ins Bräunliche. Pl.-Nr. 1780: m. F., $t = 12$; Ugd. st., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1781: o. F., $t = 10\frac{1}{2}$; wegen zu starkem Untergrund fast unverwendbar: $n = 42$.

$\Delta\nu = 170$ (8) ($\pm e$); 204 (10b) ($\pm e, c$); 297 (12) (k, + g, + f, $\pm e$); 332 (2) (k, $\pm e$); 493 ($\frac{1}{2}$) (e); 648 (6) (k, f, $\pm e, c$); 712 (2) (e); 802 (2b) (f, e); 857 (5) (e, c); 994 (15) (g, f, e); 1061 (4) (e); 1107 (6b) (e); 1165 (2) (e); 1252 (8) (e); 1289 (6) (e); 1365 (3) (e); 1447 (4b) (e); 1590 (12) (f, e); 1718 \pm 10 (11b) (e); 2935 (2) (e); 2977 (2) (e); 3076 (3) (q, o, e).

12. *In Parastellung.* Herstellung analog wie 10. Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₃ 136·8—136·9°; Kp. 259·6—260·8° (Lit. Kp. 262°). Pl.-Nr. 1779: m. F., $t = 12$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 31$.

$\Delta\nu = 229$ (5) (+ f, e, c); 264 (5) ($\pm e$); 501 (0) (e); 623 (6) (f, $\pm e, c$); 701 (6) (e); 782 (3) (e); 850 (8) (e, c); 1008 (4) (e); 1068 (10) (g, e); 1103 (5) (e); 1167 (7) (e); 1270 (10b) (f, e); 1372 (3) (e); 1390 (2) (e); 1452 (2) (e); 1588 (15b) (f, e); 1714 \pm 11 (12b) (e); 2927 (1) (e); 2970 (1) (e); 3068 (2) (e).

⁶ Beobachtungen an Chlor-, Brom-, Jod-Benzoesäureäthylester wurden von G. B. BONINO und R. MANZONI-ANSIDEI [Accad. d. Sc. d. Instit. di Bologna IX/1 (1933/34) 27] mitgeteilt. Ihre Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit der unsrigen überein.

Nitrobenzoesäureäthylester $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

13. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp._8 153.4 — 153.6° . Die nach der Literatur bei 30° schmelzende Substanz wurde nach der Destillation nicht mehr fest; trotzdem wurde bei etwas erhöhter Temperatur aufgenommen. Wegen Absorption fehlt auch in der Aufnahme o. F. der violette Spektralteil. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1744: m. F., $t = 13$, $\vartheta = 34^\circ$; Pl.-Nr. 1745: o. F., $t = 12$, einmaliger Wechsel; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 43$.

$\Delta\nu = 155$ (6) ($\pm e$); 181 (1) (e); 314 (2b) (f, e); 409 (4) (f, e, c); 454 ($1/2$) (e); 538 (10b) (f, e); 564 (2b) (e); 645 (6) (f, e, c); 693 (1) (e); 784 (4) (e); 842 (10) (g, f, e, c); 870 (1) (e); 1004 (1) (e); 1034 (12) (f, e); 1068 (1) (e); 1114 (6b) (e); 1142 (8) (e); 1160 (7) (e); 1248 (3) (e); 1289 (6b) ($e?$); 1348 (20sb) (e); 1389 (3) (e); 1442 (4) (k, e); 1478 (3) (k, e); 1529 (5) (e); 1573 (12) (e); 1605 (9) (e); 1726 ± 9 (8b) (e); 2934 (2) (e); 2978 (2) (e); 3078 (4) (e).

14. *In Metastellung*. Herstellung aus *m*-Nitrobenzoesäure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Kp._{10} 146.6 — 146.8° ; Fp. 43.5° (Lit. Fp. 43°). Die Substanz ist gelb (absorbiert noch im Blau) und hat eine Fluoreszenzbande im roten Spektralteil. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1682: m. F., $t = 20$, $\vartheta = 70^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 27$.

$\Delta\nu = 165$ ($1/2$) (e); 196 (1) (e); 307 (1) (f, e); 412 (0) (e); 485 ($1/2$) (e); 586 ($1/2$) (e); 647 (3) (e); 707 ($1/2$) (e); 772 (2b) (e); 832 (3) (e); 855 ($1/2$) (e); 995 (7) (f, e); 1072 (2b) (e); 1125 (4) (e); 1253 (3) (e); 1288 (4) ($e?$); 1345 (15) (e); 1436 (3) (f, e); 1528 (4) (e); 1578 (6) (e); 1611 (3) (e); 1719 ± 5 (4) (f, e); 3088 (0) (e).

15. *In Parastellung*. Herstellung aus *p*-Nitrobenzoesäure und absolutem Alkohol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas. Dreimalige Vakuumdestillation. Kp._8 153.0 — 153.2° , Fp. 56.9° (Lit. Fp. 57°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1718, 1721, 1738: alle m. F., $t = 13, 20, 48$, $\vartheta = 78^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; aber in den tiefen Frequenzen, vermutlich wegen Absorption, unvollständig; $n = 21$.

$\Delta\nu = 626$ (3) (e, c); 781 (1) (e, c); 859 (4) (e, c); 1036 (2) (f, e); 1105 (8) (e); 1166 (2) (e); 1274 (3) ($e?$); 1340 (15b) (e); 1394 (2) (e); 1444 (2) (e); 1528 (4) (e); 1596 (10) (e); 1719 ± 7 (7) (f, e); 2918 ($1/2$) (e); 2989 ($1/2$) (e); 3090 (0) (e).

Über die Trennung der Anhaloniumbasen

(15. Mitteilung über Kakteenalkaloide)

Von

ERNST SPATH

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

FRIEDRICH BECKE

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Unter den vielen mexikanischen Kakteenarten haben einige schon seit langem das Interesse der Pharmakologen und Chemiker erweckt. Eine besonders bemerkenswerte Kaktee ist Anhalonium Lewinii Hennings (= Echinocactus Lewinii Schumann oder Lophophora Lewinii Rusby), die seit Jahrhunderten bei den Indianern Mittelamerikas als Rauschgiftpflanze verwendet wird und fast kultische Verehrung genießt. Der Gebrauch der in getrockneten Scheiben gehandelten Droge wird von mehreren Forschern eingehend beschrieben. MOONEY¹ gibt an, daß die Droge, welche Mescal buttons, Peyote (Pellote), bei gewissen Indianerstämmen auch Hikori (Jiculi), Señi, Wokowi oder Ho genannt wird, von den älteren Männern meist Samstag nachts unter Einhaltung bestimmter Riten gemeinschaftlich genossen wird. Die Teilnehmer sitzen im Kreis längs der Innenseite des heiligen „Tipi“, in dessen Mitte ein Feuer brennt. Nach einem Gebet erhält jeder Mann vier Mescals, die er rasch verzehrt. Die trockene Scheibe wird nach Entfernung des Haarschopfes zuerst im Munde erweicht, dann mit den Händen zu einer Kugel gerollt und ganz verschluckt. Während zwei der Teilnehmer, von Klapper und Trommel begleitet, Gesänge anstimmen, sitzen die übrigen mit gekreuzten Beinen, in ihre Decken gehüllt, ruhig da, bis die Reihe des Musizierens an sie kommt. Um Mitternacht werden neuerlich Mescals verteilt, und zwar erhält nun jeder, so viel er mag. Die übliche Menge, welche ein Mann verzehrt, beträgt für die ganze Nacht 12—20 Stück, doch manchmal 30 und noch mehr. Am folgenden Tag ist das Befinden und Verhalten der Teilnehmer durchaus normal.

¹ J. MOONEY, Therap. Gazette, 1896, 7.

Die Mescal buttons gelten als Allheilmittel der Indianer Mittelamerikas, werden ähnlich wie das Coca-Blatt zur Überwindung körperlicher Anstrengungen benützt und zur Bekämpfung von Durst und Hunger, gegen Fieber und schmerzhaft Affektionen, als Abortivum und als Liebestrank verwendet.

1918 hat sich eine kopfreiche Sekte gebildet, der nur Indianer angehören können, welche sich als Peyote-Kirche bezeichnet und eine merkwürdige Synthese altmexikanischer, christlicher und lokalreligiöser Züge vorstellt².

Die Prüfung der physiologischen Wirkung am Menschen hat ergeben, daß die Peyote eine eigenartige Bewußtseinsspaltung hervorruft, indem die Versuchspersonen länger andauernde farbige Visionen erleben, während sie dennoch sich selbst beobachten, die Visionen beschreiben und auch andere geistige Leistungen vollbringen können. Die Eingeborenen Zentralamerikas behaupten, ihre Visionen willkürlich beeinflussen zu können, bei Weißen scheint dies nur selten der Fall zu sein.

Die chemische und physiologische Bearbeitung der Peyote hat ergeben, daß in dieser Droge Alkaloide vorhanden sind, welche die beschriebenen eigenartigen Wirkungen hervorrufen.

Die erste chemische Untersuchung von Anhalonium Lewinii hat LEWIN³ durchgeführt, der eine kristallisierte Base $C_{12}H_{15}O_3N$ isolierte, welche den Namen Anhalonin erhielt. Bald nachher nahm auch HEFFTER⁴ die Untersuchung dieser interessanten Droge auf und fand außer Anhalonin noch drei andere Alkaloide, die flüssigen Basen Mescaline, $C_{11}H_{17}O_3N$, und Lophophorin, $C_{13}H_{17}O_3N$, und das kristallisierte Anhalonidin, $C_{12}H_{17}O_3N$ (die von HEFFTER⁴ aufgestellte Formel $C_{12}H_{15}O_3N$ traf nicht zu)⁵. Schließlich gab noch KAUDER das Vorkommen von Anhalamin, $C_{11}H_{15}O_3N$, und Pellotin, $C_{13}H_{19}O_3N$, in dieser Droge an⁶, welche ebenfalls kristallisierte Basen vorstellen. Das Pellotin ist von HEFFTER auch in einer anderen Kaktee, nämlich in Anhalonium Williamsi, gefunden worden. Dieser Autor neigte zur Auffassung, daß das in Anhalonium Lewinii enthaltene Pellotin in Wahr-

² Ciba-Z. Febr. 1935 (II) 18.

³ L. LEWIN, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 24 (1888) 401, 34 (1894) 374.

⁴ A. HEFFTER, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 34 (1894) 65; 40 (1898) 385; 27 (1894) 2975; 29 (1896) 216; 31 (1898) 1193; 34 (1901) 3004.

⁵ E. Späth, Mh. Chem. 42 (1921) 97.

⁶ E. KAUDER, Arch. Pharmacol. 237 (1899) 190.

heit von beigemengtem Anhalonium Williamsi stamme, da letztere Kaktee außerordentlich reich an dieser Base ist und sehr schwer von Anhalonium Lewinii unterschieden werden kann. Es wäre jedenfalls von Bedeutung, frische Kakteen an Ort und Stelle von guten Kennern dieser Pflanzen sammeln und bestimmen zu lassen, um diese Frage zu bereinigen. Da zu einer solchen Untersuchung in Mittelamerika gute Gelegenheit wäre, ist es merkwürdig, daß die Gelehrten dieser Gebiete zur chemischen Bearbeitung der Peyote nur wenig beigetragen haben.

Die Trennung komplizierter Alkaloidgemische, in welchen meist noch weitere verwandte Basen vorkommen, die sich bisher der Isolierung entzogen hatten, erfordert große Erfahrung und die Anwendung einer wohlüberlegten Arbeitsmethode. Die Durchführung einer solchen Alkaloidtrennung ist unter anderem deshalb von Bedeutung, weil aus der Struktur der nebeneinander in einer Droge vorkommenden Alkaloide Schlüsse auf den Zusammenhang derselben untereinander und damit auf die Bildung dieser Stoffe in der Pflanze nahegelegt werden, welche unsere Kenntnisse von der pflanzlichen Synthese wesentlich erweitern. Auch haben manchmal solche Nebenbasen aus physiologischen Gründen erhöhte Bedeutung und lassen die Wirkung der Droge besonders erkennen.

Die Isolierung der Anhaloniumalkaloide wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben, namentlich von A. HEFFTER und E. KAUDER. Während HEFFTER die Trennung dieser Basen vor allem mit HgCl_2 durchführte, verwendete KAUDER die verschiedenen Löslichkeiten in Äther und Chloroform. Nach unseren Erfahrungen sind die genannten Trennungsv erfahren sehr ungenau und verlustreich. Wir geben deshalb im folgenden eine möglichst weit getriebene Aufarbeitung der Mescal buttons und hoffen, damit einigen Forschern, welche im Besitz von sicher identifiziertem Material von wirksamen frischen Kakteen sich befinden, einen guten Dienst leisten zu können. Leider war das uns zur Verfügung stehende Anhalonium Lewinii, das wir Herrn Generalkonsul SCHWARZ (Mexiko) verdanken, eine sehr alte Droge und enthielt viel geringere Mengen an Basen, als die von HEFFTER und KAUDER untersuchten Pflanzenprodukte.

Wir führten die Extraktion der Mescal buttons mit reinem Äthylalkohol bei Zimmertemperatur durch. Der vom Lösungsmittel befreite, in wenig Wasser gelöste Extrakt wurde mit überschüssigem Ätzkali versetzt und die Lösung im Schliffextraktor mit reinem Äther völlig extrahiert. Hierbei gingen die gesamten Nichtphenolbasen und ein Teil

der Phenolbasen in den Äther. Durch Behandeln dieser ätherischen Lösung mit starker Lauge wurden die mitgeführten Phenolbasen dem Äther entzogen. Diese alkalische Lösung und die mit Äther ausgezogene wässrige Alkalilösung wurden vereinigt, neutralisiert und mit Kaliumkarbonat schwach alkalisch gemacht. Die durch mehrere Tage durchgeführte Extraktion dieser Lösung mit Äther gab die Summe der Phenolbasen (0.40%), welche mit geringen Mengen nicht-basischer Verbindungen verunreinigt waren.

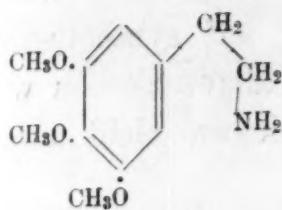
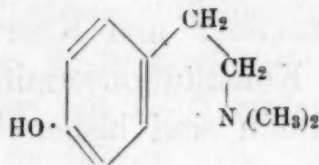
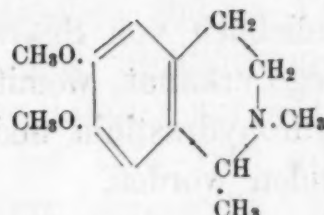
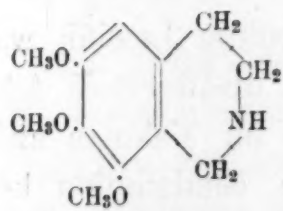
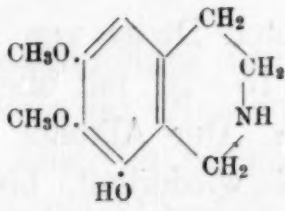
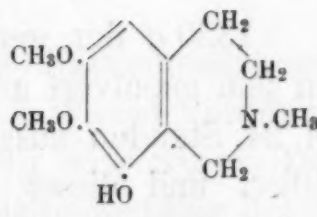
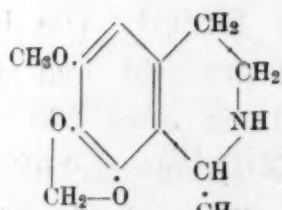
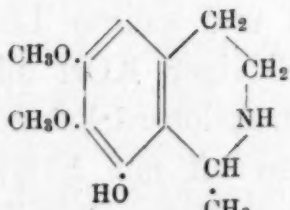
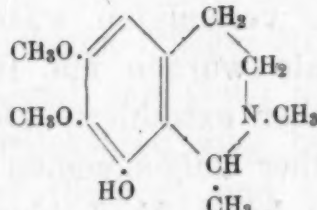
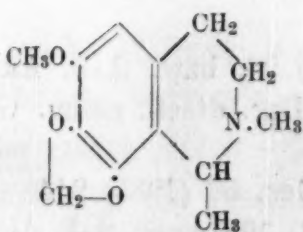
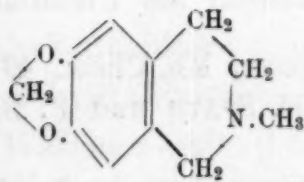
Die Trennung der Nichtphenolbasen, deren Rohgewicht nur 0.20% der Droge betrug, erfolgte zunächst in der Weise, daß der Hauptteil des Mescalins (I) in wässriger Lösung als Sulfat abgeschieden wurde. Aus der Mutterlauge ließ sich das Anhalonin (VII) in Form seines schwer löslichen Chlorhydrates isolieren. Ferner wurde ein neues Alkaloid gefunden, das der Formel $C_{12}H_{17}O_3N$ entsprach und Anhalinin (IV) genannt wurde. Es erwies sich als *O*-Methylanhalamin. Schließlich wurde aus den Mutterlaugen noch Lophophorin (X) als Pikrat erhalten. Die Suche nach Basen, welche mit den *O*-Methyläthern der Phenolbasen Anhalonidin, Pellotin und der dem Anhalamin entsprechenden tertiären Base identisch sind, hat bisher keinen Erfolg gehabt.

In der Phenolbasenfraktion wurde zunächst Anhalamin (V) als Chlorhydrat abgetrennt. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes wurden die freien Basen dargestellt, im Hochvakuum übergetrieben und das Pellotin (IX) aus alkoholisch-ätherischer Lösung als Chlorhydrat gefällt. Aus dem verbleibenden Basengemisch ließ sich ein kristallisierendes Perchlorat abscheiden, das aber noch nicht einheitlich war. Beim Behandeln der zugehörigen Basen mit Äther konnte das schwerer lösliche Anhalonidin (VIII) von einer bisher nicht bekannten Phenolbase, $C_{12}H_{17}O_3N$, die Anhalidin (VI) genannt wurde, abgetrennt werden. Das Anhalidin war *N*-Methylanhalamin.

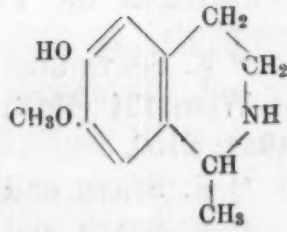
Eine vollkommene Trennung der Anhaloniumbasen auf Grund unserer Methode der Aufarbeitung wird nur dann erreicht werden, wenn eindeutiges frisches Pflanzenmaterial in einer solchen Menge vorliegt, daß etwa 100 g Nichtphenolbasen und ungefähr die gleiche Menge an Phenolbasen gewonnen werden können. In diesem Falle darf man erwarten, daß noch weitere neue Alkaloide, wie Homomyristizylamin, partiell entmethylierte Abkömmlinge des Mescalins, *N*-Methylderivate des Mescalins, *O*-Methylpellotin, *O*-Methylanhalonidin, *O*-Methylanhalidin u. a. m. erhalten werden.

Die Konstitution aller bisher aufgefundenen Anhaloniumalkaloide

ist von uns aufgeklärt worden und wir haben auch die Synthese derselben durchgeführt. In gleicher Weise wurde auch die Base von zwei weiteren Kakteen, von *Carnegiea gigantea* (Engelm.) BRITT. und ROSE⁷ und *Cereus pecten aboriginum*⁷, das Carnegin (Pectenin), von uns bearbeitet¹⁰. Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der Konstitutionen der von uns aufgeklärten und künstlich dargestellten Kakteenalkaloide (I—X):

I. Mescaline⁸II. Anhaline^{8, 9}III. Carnegin¹⁰IV. Anhalinine¹¹V. Anhalamine^{5, 12}VI. Anhalidine¹³VII. Anhalonine^{11, 14}VIII. Anhalonidine¹⁵IX. Pellotine¹⁵X. Lophophorine¹⁴

XI. Hydrohydrastinine

XII. Salsoline¹⁷

⁷ G. HEYL, Arch. Pharmaz. **239** (1901) 459; **266** (1928) 668.

⁸ E. SPÄTH, Mh. Chem. **40** (1919) 129, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **128** (1919) 129.

⁹ E. SPÄTH, Mh. Chem. **42** (1921) 263; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **130** (1921) 263.

¹⁰ E. SPÄTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1021; E. SPÄTH und F. KUFFNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2242.

¹¹ E. SPÄTH und F. BECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 501.

Von diesen nahe verwandten Basen ist das Anhalin (II) ein Inhaltsstoff von *Anhalonium fissuratum*⁴; es ist identisch⁹ mit dem von LÉGER entdeckten¹⁸ Hordenin. Hydrohydrastinin (XI), das bekannte Abbauprodukt von Hydrastin, haben wir in *Corydalis cava* (Fumarioidee) aufgefunden¹⁶. Das Salsolin (XII) ist von ORECHOFF¹⁷ aus einer Wüstenpflanze, *Salsola Richteri* (Chenopodiacee), isoliert worden, der auch die nahe Verwandtschaft zu den Kakteenbasen feststellen konnte. Die Stellung der Hydroxylgruppe und des Methoxylrestes wurde schließlich von SPÄTH, ORECHOFF und KUFFNER¹⁹ auf synthetischem Wege erkannt, womit die Konstitutionsermittlung abgeschlossen war. Hydrohydrastinin und Salsolin sind bisher in Kakteen nicht aufgefunden worden.

Experimenteller Teil.

Extraktion der Alkaloide.

1330 g der getrockneten Droge von *Anhalonium Lewinii* wurden fein gepulvert und bei 15—20° mit über Kalk destilliertem Alkohol 24 Stunden ausgezogen. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert und dieser Prozeß wiederholt, bis beim Eindampfen kein Rückstand mehr blieb. Der zurückbleibende Sirup wurde in Wasser aufgenommen, das Unlösliche mit 200 cm³ 2%iger HCl behandelt und die vereinigten wässerigen und sauren Lösungen filtriert. Die Filtrate wurden mit 100 g 50%iger KOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde in etwa 200 cm³ Äther aufgenommen und so oft mit 50%iger KOH ausgeschüttelt, bis keine Abscheidung eines öligen Phenolates mehr zu beobachten war. Der Äther enthielt nunmehr die Nichtphenolbasen, die Kalilauge-lösungen die Phenolbasen als Phenolate.

¹² E. SPÄTH und H. RÖDER, Mh. Chem. **43** (1922) 93, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien **131** (1922) 93, E. SPÄTH und F. BECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 2100.

¹³ E. SPÄTH und F. BECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 944.

¹⁴ E. SPÄTH und J. GANGL, Mh. Chem. **44** (1923) 103, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien **132** (1925) 103.

¹⁵ E. SPÄTH, Mh. Chem. **43** (1922) 477, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien **131** (1923) 477; Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1778; E. SPÄTH und F. BOSCHAN, Mh. Chem. **63** (1933) 141; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien **142** (1933) 351; E. SPÄTH und F. BECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 266.

¹⁶ E. SPÄTH und P. L. JULIAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 1131.

¹⁷ A. ORECHOFF und N. PROSKURNINA, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 841.

¹⁸ E. LÉGER, C. R. Acad. Sci. Paris, **142** (1906) 108.

¹⁹ E. SPÄTH, A. ORECHOFF und F. KUFFNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1214.

Trennung der Nichtphenolbasen.

Die ätherische Lösung der Nichtphenolbasen wurde eingedampft und bei 0.03 mm destilliert. Das Basengemisch ging bei 130—200° Luftbadtemperatur über und wog 2.83 g. Dieses ölige Produkt wurde mit einer Lösung von 0.723 g Schwefelsäure (Dichte 1.84) in 20 cm³ Wasser versetzt, wodurch sofort kristallisiertes Mescalinsulfat abgeschieden wurde. Dieses wurde nach längerem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit eiskalter Natriumsulfatlösung gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet (0.97 g). Zur Identifizierung wurde ein Teil des Sulfates mit KOH zerlegt, die Lösung mit NaCl gesättigt, mit Äther ausgeschüttelt, die Base bei 125—130° und 0.02 mm Druck destilliert und daraus das Pikrat dargestellt. Es schmolz bei 216—218° und gab im Gemisch mit Mescalinpikrat (Schmelzpunkt 216—218°) keine Depression.

Das Filtrat des Mescalinsulfates wurde mit Natriumsulfat gesättigt, schied aber nichts mehr aus. Nun wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit Äther im Schliffextraktor ausgezogen. Der Extrakt wurde bei 0.02 mm und 115—135° Luftbadtemperatur destilliert (1.93 g), das farblose Öl in 12 cm³ HCl (1:6) gelöst, wodurch sehr bald das Anhaloninchlorhydrat in nadeligen Kristallen abgeschieden wurde. Das Salz wurde abgesaugt, mit eiskalter 5%iger HCl gewaschen, dann in Wasser gelöst, alkalisch gemacht, mit NaCl gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand ging bei 0.02 mm und 120—130° Luftbadtemperatur über (0.40 g) und erstarrte leicht. Der Schmelzpunkt lag bei 83—85°, keine Depression im Gemisch mit Anhalonin (Merck).

Das Filtrat vom Anhaloninchlorhydrat wurde im Exsikkator eingeeengt, wodurch sich ein kristallinisches Salz abschied, das vom anhaftenden Sirup durch Waschen mit 6 cm³ 5%iger HCl befreit wurde. Das so erhaltene Anhalininchlorhydrat wurde aus 2 cm³ HCl (1:6) umkristallisiert. Ausbeute 0.096 g.

Durch Lösen des Salzes in Wasser, Alkalisieren und Ausäthern wurde die freie Base gewonnen, die nach der Destillation im Hochvakuum kristallisierte. Schmelzpunkt des Anhalinins: 61—63°, keine Depression mit synthetischem Anhalaminmethylläther.

Das Filtrat vom Anhalininchlorhydrat wurde nun völlig im Vakuumexsikkator eingedunstet und der bei 70°/12 mm getrocknete Rückstand mit 25 cm³ Chloroform vier Stunden bei Zimmertempe-

ratur digeriert, wobei etwa die Hälfte als weißer, kristallisierter Niederschlag zurückblieb.

3·296 mg Substanz gaben $6·85 \text{ cm}^3$ $n/30\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. (ZEISEL-PREGL-VIEBÖCK.)
Gef.: CH_3O 35·82.

Dieses Salz wurde in 4 cm^3 Wasser in der Hitze gelöst, doch trat weder beim Impfen mit Anhalinchlorhydrat noch beim Versetzen mit gesättigter Natriumsulfatlösung eine Fällung auf. Die Lösung wurde deshalb stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die freie Base wurde im Hochvakuum destilliert ($0·332 \text{ g}$) und mit einer Lösung von $0·081 \text{ g}$ Schwefelsäure (Dichte 1·84) in 2 cm^3 Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Sulfat wog $0·194 \text{ g}$ und ließ sich durch Umsetzung mit Na-Pikrat-Lösung als Mescalinsalz identifizieren. Auch die Mutterlauge des Sulfates enthielt Mescaline.

Die Chloroformmutterlauge des Chlorhydrates wurde eingeeengt und dabei eine weitere Menge Mescalinchlorhydrat gewonnen. Es wurde durch Überführen in das Sulfat weiter gereinigt und als Pikrat identifiziert.

Beim völligen Eindampfen der Chloroformlösung verblieb ein amorpher Rückstand.

3·905 mg Substanz gaben $5·12 \text{ cm}^3$ $n/30\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Gef.: CH_3O 22·60 %.

Dieser Rückstand wurde zunächst in 1%iger HCl gelöst und zur Entfernung indifferenten Produkte mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und im Hochvakuum destilliert ($0·5 \text{ g}$). Da eine Trennung des vorliegenden Gemisches als Chlorhydrat in Methylalkohol nicht möglich war, wurde in 5 cm^3 absolutem Äther gelöst und tropfenweise 1 cm^3 Essigsäureanhydrid zugefügt. Nach 15 Minuten wurde in 100 cm^3 Äther aufgenommen und die tertiären Basen durch Schütteln mit 40 cm^3 5%iger HCl isoliert. Ihre Menge betrug nach alkalischer Ätherextraktion und Hochvakuumdestillation $0·36 \text{ g}$. Das Destillat wurde in Methylalkohol gelöst und mit gesättigter methyllalkoholischer Pikrinsäure versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich $0·04 \text{ g}$ Lophophorinipikrat ab.

Trennung der Phenolbasen.

Die ätzalkalische Lösung der Phenolbasen wurde mit HCl angesäuert, mit Kaliumkarbonat neutralisiert, noch 20 g Kaliumkarbonat zugefügt und mit Äther extrahiert. Nach zwölf Stunden wurde der Extraktionskolben gewechselt (Fraktion I), nach weiteren acht Stun-

den neuerlich gewechselt (Fraktion II), nach 24 Stunden die Fraktion III abgetrennt. Nach weiterer neuntägiger Extraktion war die Lösung erschöpft (Fraktion IV).

Die vier Fraktionen wurden vom Äther befreit, der Rückstand in HCl (1 : 6) gelöst, filtriert und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die angewandte Menge der verdünnten HCl betrug bei Fraktion I 25 cm^3 , II: 7 cm^3 , III: 30 cm^3 , IV: 16 cm^3 . Die aus den Fraktionen I, II und III abgeschiedenen Chlorhydrate wurden abgesaugt, vereinigt und aus wenig Wasser umgelöst. Das so erhaltene Salz wurde in Wasser gelöst, mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und bei 0.02 mm und $160\text{--}170^\circ$ Luftbadtemperatur übergetrieben (0.96 g). Schmelzpunkt $189\text{--}191^\circ$, keine Depression mit Anhalamin. Das Filtrat der Fraktion I wurde getrennt weiterverarbeitet; es wurde zunächst im Vakuumexsikkator zur Trockene gebracht und dann mit 20 cm^3 absolutem Alkohol versetzt. Allmählich schieden sich Kristalle ab. Diese wurden in Wasser gelöst, mit Kaliumkarbonat versetzt und mit Äther extrahiert. Im Kolben kristallisierte Anhalonidin aus, das bei $125\text{--}130^\circ$ Luftbadtemperatur im Hochvakuum überging und dann den Schmelzpunkt $157\text{--}159^\circ$ zeigte. Keine Depression im Gemisch mit Anhalonidin (HEFFTER).

Die alkoholische Mutterlauge der Kristalle aus I wurde langsam mit 400 cm^3 Äther gefällt, das kristallisierte Chlorhydrat in Wasser gelöst, sodaalkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Extrakt ging im Hochvakuum bei $140\text{--}160^\circ$ Luftbadtemperatur über (2.40 g). Er wurde in 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, mit 15 cm^3 alkoholischer Salzsäure versetzt, Äther zugefügt und im Eisschrank stehengelassen. Das ausgeschiedene Chlorhydrat (0.445 g) wurde durch Umsetzung mit Na-Pikrat in ein Pikrat verwandelt, das bei $165\text{--}167^\circ$ im Vakuumröhrchen schmolz und im Gemisch mit Pellotinpikrat keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Die Filtrate dieser Salze wurden vereinigt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Destillieren im Hochvakuum lagen 2.27 g gelbgrüner Harze vor, die durch Perchlorsäure in ein kristallisiertes Salz verwandelt werden konnten. Das Perchlorat wurde in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die durch Hochvakuumdestillation erhaltene Base (0.4 g) schied auf Impfen mit Anhalonidin Kristalle ab, die unscharf bei $90\text{--}140^\circ$ schmolzen. Nach dreimaligem Auskochen mit je 2 cm^3 absolutem Äther blieb reines Anhalonidin zurück. Aus den ätherischen Auszügen schieden sich allmählich Kristalle ab (0.012 g), die nach

langwieriger fraktionierter Hochvakuumsublimation bei 85—95° Luftbadtemperatur bei 131—133° schmolzen. Diese Base gab im Gemisch mit synthetischem 2-Methyl-6,7-dimethoxy-8-oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin keine Depression (Anhalidin).

Die Filtrate der Fraktionen II und III (vom Anhalaminchlorhydrat) wurden im Vakuumexsikkator zur Trockene gebracht, in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Extrakt ging bei 140—160° Luftbadtemperatur im Hochvakuum über (0.565 g). Das Destillat wurde in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischer Pikrinsäure gefällt. Dabei schieden sich 0.22 g Anhalaminpikrat vom Schmelzpunkt 237—240° aus (Mischprobe).

Die Fraktion IV wurde salzsauer 24 Stunden mit Äther extrahiert, um indifferente Beimengungen zu entfernen, dann sodaalkalisch gemacht und wieder extrahiert. Der Extrakt ging im Hochvakuum bei 160—200° Luftbadtemperatur über (0.36 g); er wurde in wenig Methylalkohol gelöst und nach dem Animpfen mit Anhalamin im Eisschrank stengelassen. Nach dem Sublimieren lagen 0.15 g Anhalamin vor (Schmelzpunkt 188—189°). Aus der Mutterlauge konnten durch Destillation und Darstellung des Pikrates in methylalkoholischer Lösung noch 0.08 g Anhalaminpikrat gewonnen werden.

Zur Kenntnis der Darstellung des Kohlensuboxydes

Von

A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

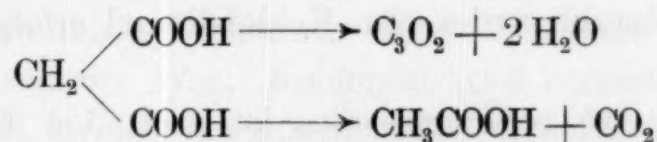
(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Um das physikalisch-chemische Verhalten des Kohlensuboxydes zu untersuchen, ist eine große Reinheit des Gases notwendig. Diese ist nach den bisher angegebenen Methoden nicht gewährleistet. Wie notwendig eine genaue Durcharbeitung war, zeigen die folgenden Ausführungen.

Für die Darstellung von reinem Kohlensuboxyd in größerem Maßstabe kommen bisher zwei Methoden in Betracht: die thermische Zersetzung von Diazetylweinsäureanhydrid nach E. OTT¹, und die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonsäure nach O. DIELS und G. MEYERHEIM². Die Darstellung von H. STAUDINGER und H. KLEVER³ aus Dibrommalonylchlorid mittels Zink in Äther- oder Essigesterlösung ist einfach, liefert aber nur Kohlensuboxyd in Lösung, aus der es nur schwer oder gar nicht in Gasform zu erhalten ist.

a) Malonsäure.

Nach dem Vorgang von O. DIELS wird Kohlensuboxyd erhalten durch Erwärmen der Malonsäure mit der zehnfachen Menge Phosphorpentoxyd auf 140–150° C, wobei nach zwei Richtungen die Reaktion sich entwickelt:



Unter strenger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen gelingt es, 12% Kohlensuboxyd zu erhalten. Es war naheliegend, zu

¹ E. OTT, Ber. dtsh. chem. Ges. **47** (1914) 2388; K. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **55** (1927) 2126.

² O. DIELS und G. MEYERHEIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907) 355.

³ H. STAUDINGER und H. KLEVER, Ber. dtsh. chem. Ges. **41** (1908) 906, 4461.

versuchen, die Ausbeute zu verbessern. A. STOCK und H. STOLZENBERG⁴ gelang es durch Anwendung ihrer Hochvakuumtechnik, die Ausbeute auf 20% zu erhöhen. Es liegt nämlich am Schluß der Darstellung ein Gemisch von viel Kohlendioxyd und wenig Kohlensuboxyd vor. O. DIELS ließ das flüchtigere Kohlendioxyd zuerst verdampfen, was natürlich Verluste bedingt, während die vorgenannte Technik der fraktionierten Sublimation bessere Ausbeuten liefert. Zahlreiche Versuche, die von uns gemacht worden sind, die Ausbeute noch weiter zu erhöhen, sind alle vergebens gewesen.

Unsere Apparatur, die wir bei der Gewinnung des Kohlensuboxydes aus Malonsäure verwendeten, hat nur geringfügige Änderungen gegen die von STOCK angegebene erfahren. Vor dem großen Kalkturm (Inhalt 800 cm^3) schalten wir einen kleineren, der nur mit Glaswolle gefüllt ist, um den Phosphorpentoxystaub zurückzuhalten, der im Kalkturm stark zersetzend auf das Kohlensuboxyd wirkt. Nach dem Turm schalten wir ein kleines Ausfriergefäß (Temperatur der flüssigen Luft) und dann einen kleinen, mit Glaswolle und reinem Kalk gefüllten Turm. Dann erst wird das Gas in die Fraktionierungsapparatur eintreten gelassen. Hier erfolgt dann die Reinigung durch fraktionierte Sublimation. Die Angabe von STOCK und STOLZENBERG ist dahin zu erweitern, daß die Fraktionierung der Menge, die man aus 20 g Malonsäure erhält, in dreiviertel Stunden sich nicht beenden läßt. Man erhält in dieser Zeit wohl ein Kohlensuboxyd mit wenig Kohlendioxyd, welches demnach nicht rein ist. Solange Kohlendioxyd als feste Phase vorliegt, geht deren Entfernung innerhalb der von STOCK und STOLZENBERG angegebenen Zeit vor sich. Während dieser Fraktionierung ist die Temperatur im Bereich von -120 bis -110°C zu halten. Ist die feste Phase *verschwunden*, so ist es notwendig, mit der Temperatur auf *mindestens* -125 bis -130°C herunterzugehen, da eine vollständige Trennung nur in diesem Bereich allein möglich ist⁵. Die Zeitdauer, während welcher diese letzte Befreiung des Kohlensuboxydes vom Kohlendioxyd erfolgt, beträgt etwa 15 Stunden.

Auf diese Art gereinigtes Gas ist nach den Ergebnissen der chemischen Analyse⁵ rein, es enthält nur noch etwa 0.1% Kohlendioxyd.

Abgemessen: 11.84 cm^3 (bei 0°C und 760 mm Hg).

Gef.: $0.012\text{ cm}^3\text{ CO}_2$

⁴ A. STOCK und H. STOLZENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1917) 498.

⁵ A. KLEMENEC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, Mh. Chem. **65** (1935) 405, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 95.

Die gemessene Tension ($\log p, 1/T$) des verflüssigten Gases zeigt im Bereich von -50° bis zum Siedepunkt eine Neigung, welche nicht vollständig mit den Messungen von A. STOCK und H. STOLZENBERG⁴ und M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS⁶ übereinstimmt. Wir werden später Genaueres darüber mitteilen.

Das Suboxyd, welches auf diese Weise erhalten wird, ist im allgemeinen ziemlich haltbar, wenn außer der anzustrebenden höchsten Reinheit auch der Aufbewahrung des Gases Beachtung geschenkt wird. Das Gefäß muß sehr sauber, vollkommen trocken sein, das Glas möglichst alkalifest⁷. Das Gefäß soll vor Füllung tagelang im Hochvakuum, womöglich unter Erwärmung, stehen. Das Gas darf unter einem Druck von nicht viel über 20 mm Hg im allgemeinen aufbewahrt werden. Man verwendet Kolben vom Inhalt 25—35 l, um größere Gasmengen zur Verfügung zu haben. Gefettete Hähne sind unbedingt zu vermeiden, da Fett enorme Mengen von Kohlensuboxyd zerstört. Nur Quecksilberventile nach A. STOCK sind verlässlich. Durch diese Vorsichtsmaßregeln kann man die Polymerisation nur weitgehend verzögern, nicht aufhalten. Im allgemeinen tritt nach Wochen eine allmählich zu beobachtende Druckabnahme ein, es bilden sich, wenn das Gefäß nicht vollkommen sauber war, Polymerisationszentren im Gefäße, und das Gas ist dann rettungslos verloren. Man kann die Lebensdauer des Gases in diesem Fall etwas verlängern, wenn man dasselbe sofort in ein neues Gefäß überführt. Jedenfalls findet man, daß es möglich ist, ein nahezu reines Gas herzustellen, dem eine gewisse, bisher nicht erreichte Beständigkeit zukommt. Vermutlich ist die begrenzte Haltbarkeit des Gases auf gewisse, schwer zu entfernende, in Spuren vorhandene Beimengungen zurückzuführen (flüchtige Phosphorverbindungen).

b) Diazetylweinsäureanhydrid.

In der thermischen Zersetzung dieses Produktes hat man nach E. OTT⁸ einen anderen Weg, Kohlensuboxyd herzustellen und, wie gleich bemerkt sei, ist dies der scheinbar bessere. Die Darstellung des Diazetylweinsäureanhydrides erfolgt nach A. WOHL und C. OESTERLIN⁹.

⁶ M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. London (1927) 855

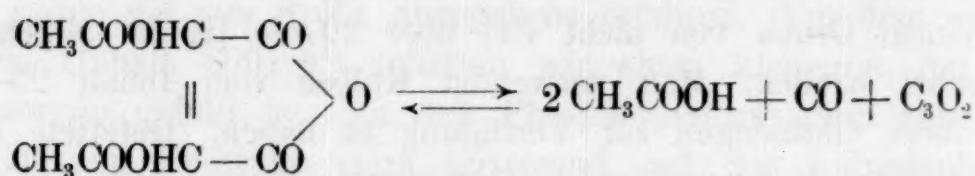
⁷ In Quarzgefäßen hält sich das Gas am besten.

⁸ E. OTT und K. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **55** (1926) 2126; O. DIELS R. BECKMANN und G. TÖNNIES, Liebigs Ann. Chem. **439** (1924) 76; K. A. KOBE und M. H. REYERSON, J. physik. Chem. **35** (1931) 3025.

⁹ A. WOHL und C. OESTERLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **34** (1901) 1144.

Das Diazetylweinsäureanhydrid ist nicht ohne weiteres ganz rein nach dem angegebenen Vorgang zu erhalten, es riecht nach Essigsäure und zeigt demzufolge auch keinen scharfen Schmelzpunkt; auch die in der Literatur angegebene Reinigung durch Sublimation im Kohlendioxydstrom gibt kein ganz reines Produkt, stets ist freie Essigsäure nachweisbar. Interessanterweise kommt man zu einem vollständig reinen Produkt, wenn man die Sublimation im *Kohlenmonoxydstrom* durchführt, die erhaltenen Kristalle sind trocken, knirschen beim Zerreiben und zeigen den scharfen Schmelzpunkt 137·5°.

An eine umkehrbare Reaktion



wollen wir nicht glauben¹⁰. Jedenfalls kann man das so leicht zersetzliche Diazetylweinsäureanhydrid bei *Gegenwart von Kohlenoxyd an Drahttemperaturen von nahezu 1000° C ohne stärkere Zersetzung vorbeiführen*. Zersetzt man in Gegenwart von Kohlendioxyd bei den im folgenden angegebenen Temperaturen, so bekommt man im Mittel 20% Kohlensuboxyd¹¹ und 60% Essigsäure. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen im Kohlenmonoxydstrom jedoch ergibt sich folgendes Bild:

Drahttemperatur Grad C	CO ₂ -Strom:		CO-Strom:	
	Prozent C ₃ O ₂	Prozent CH ₃ COOH	Prozent C ₃ O ₂	Prozent CH ₃ COOH
500	—	—	0·2	0·4
550	—	—	0·1	0·5
630	21	54	—	—
710	—	—	9·3	0·9
810	21	60	0·2	2·0
955	—	—	0·03	2·0

Man sieht, daß bei etwa 700° C unter den experimentellen Bedingungen¹² dieser Versuche die optimale Drahttemperatur für das Suboxyd liegen dürfte. Die Temperatur ist *während* des Versuches mit einem Glühfadenpyrometer nach HOLBORN und KURLBAUM durch

¹⁰ Wohl aber kann es sich um ein *einseitiges* Gleichgewicht handeln. E. BAUR, Z. physik. Chem. **93** (1918) 240 und **157** (1931) 315; Helv. chim. Acta **17** (1934) 504.

¹¹ Bestimmt als Malonanilid.

¹² Sie sind nicht die gleichen gewesen, welche bei den endgültigen Versuchen zur Darstellung des Suboxyds eingehalten wurden.

Anvisierung des Drahtes jedesmal gemessen worden. Der Kohlenoxyd- bzw. Kohlendioxydpartialdruck beträgt etwa 0.8 Atmosphären.

Die Zersetzung ist in einer der Skizze (Fig. 1) angegebenen Anordnung durchgeführt worden, in welcher Einzelheiten genügend genau zu sehen sind.

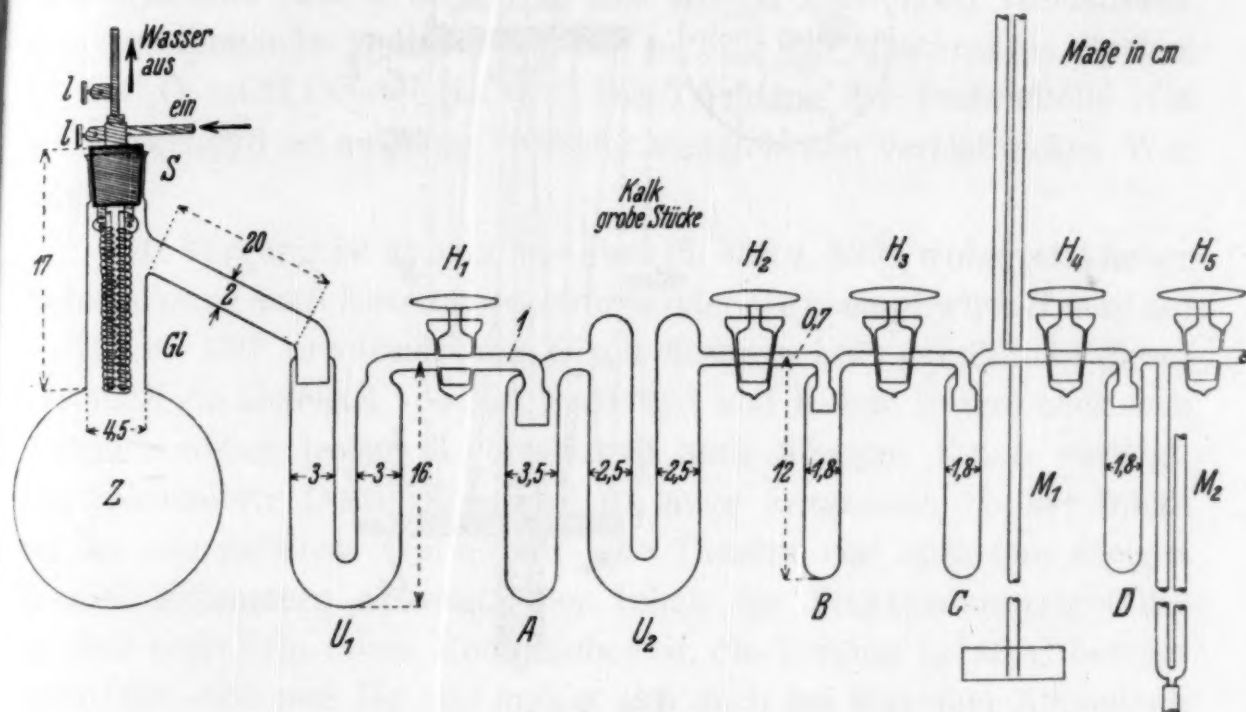


Fig. 1.

Der Zersetzungskolben Z enthält im weiten Hals einen Stahlschliff S, der durch Wasser gekühlt werden kann. Durch die isolierten Stromzuführungen *l* wird einem Cekas-Draht (Chromnickel) (1.4 m lang), der um zwei Quarzrohre gewunden ist, Strom zugeführt, welcher den Draht auf 600—700° erwärmt. Die Temperatur des Drahtes soll den angegebenen Wert haben, wenn die durchschnittliche Geschwindigkeitsstunde des darüberstreichenden Gases etwa 3 l beträgt. Diese Drahtform ist nicht ganz zweckentsprechend, da ein Teil des Diazetylweinsäureanhydrides unzersetzt überging.

Besser ist die in Fig. 2 dargestellte Anordnung. Auf dem aus 4 mm starken, aus Hartmessing verfertigten Schaft S sind zwei kreisförmige Platten aus Zementasbest (Eternit), *E*₁ und *E*₂, befestigt. Die Platte *E*₁ ist fix mit Hilfe der Muttern *M*₁, *M*₂, *M*₃ auf dem Schaft S montiert. Die Platte *E*₂ trägt in ihrer mittleren Bohrung eine Messingbüchse *B*, die von der Mutter *M*₄ festgehalten wird. *W* ist die Heizwicklung aus Platin- bzw. Cekas-Draht, deren Enden einerseits mit dem Schaft S, anderseits mit der Kontaktschraube *L* in leitender Verbindung stehen. Im kalten, ungedehnten Zustand berührt der Buchsenrand von *B* den auf den Schaft S aufgekeilten Anschlag *A*. Im glühenden, gedehnten Zustande wird die Wick-

lung W durch die auf dem Schaft S in ihrer Buchse B gleitend montierten Platte E_2 , die mit der Stahlfeder F verbunden ist, gespannt. Die 2,5 m lange Heizwicklung verläuft durch 1 mm starke, in die Platten gebohrte

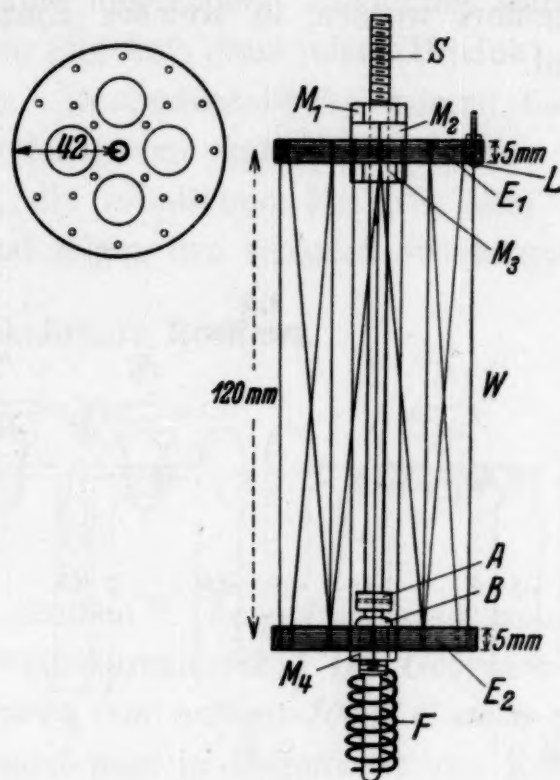


Fig. 2.

Löcher, die, wie die Figur zeigt, in drei konzentrischen Kreisen angeordnet sind. Der innerste und mittlere Kreis hat 4, der äußerste Kreis 12 Löcher. Die vier großen Bohrungen (9 mm) gestatten das Durchtreten des sich an der Heizwicklung zersetzenden Diazetylweinsäureanhydrid dampfes.

Die Beschickung des in einem Temperaturbad befindlichen Rundkolben Z erfolgt mit 70–90 g Diazetylweinsäureanhydrid¹³. Nach Entfernung der Luft aus dem System wird mit der Erhitzung des Inhaltes auf etwa 160° begonnen. Gegen das Ende der Darstellung läßt man die Temperatur bis 200° ansteigen. Während der Zersetzung wird das System ständig an der Ölpumpe gelassen, damit das unkondensierbare Kohlenoxyd entfernt werden kann. Es wurden U_1 auf –70°, A mit flüssiger Luft gekühlt. In U_1 kondensiert sich die Essigsäure; Kohlensäure, Kohlensuboxyd und das bei der Zersetzung ebenfalls entstehende Keten werden in A ausgefroren. Dauer der Zersetzung 1–4 Stunden. Ist alles zersetzt, so wird H_1 geschlossen, A auf –50 bis –60° erwärmt, B mit flüssiger Luft gekühlt. Das abdestillierte Gas streicht nun über Glaswolle und Kalk und verliert

¹³ Es muß *frisch* hergestellt sein, alte Produkte geben merkwürdigerweise wesentlich schlechtere Ausbeuten.

die letzten Reste Essigsäure. Dann wird H_2 geschlossen und das ganze System auf Hochvakuum gebracht. Nun erfolgt die langwierige Fraktionierung des flüssig-festen Systems $CO_2-C_3O_2-CH_2CO$. Das Rohgas enthält, wie schon O. DIELS und K. HANSEN¹⁴ gefunden haben, reichliche Mengen Keten. Ist schon die Abtrennung des Kohlendioxyds eine mühsame Arbeit, so ist die des Ketens auch noch verlustreich. Das zu trennende Gemisch ist bei -125° ein quaternäres System $CO_2-C_3O_2-CH_2CO-(CH_2CO)_2$. Die Trennung der Bestandteile vom Kohlensuboxyd ist auf dem vorläufig angegebenen verlustreichen Weg möglich.

Der Vorgang ist ähnlich wie oben (S. 338 u. 339), wobei jetzt neben Kohlendioxyd auch Keten übergefroren oder abgepumpt wird. *B* wird auf -125 bis 130° erwärmt¹⁵ und *C* mit flüssiger Luft gekühlt. In dieses destilliert ein Gemisch von Kohlendioxyd und Keten, so daß nach dem Auftauen neben festem Kohlendioxyd auch flüssiges Keton vorliegt. Die fraktionierte Destillation wird so lange fortgesetzt, bis der Inhalt bei der angegebenen Temperatur eine Tension von höchstens einigen Zehntel Millimetern aufweist. Der Inhalt des Fraktionierungsgefäßes ist aber noch kein reines Kohlensuboxyd, die Tension bei $0^\circ C$ beträgt zirka 600—650 mm Hg und ändert sich auch bei weiterem Abpumpen bei -130° nicht mehr wesentlich. Der Inhalt wird nun bei 0° absieden gelassen, wobei ständig ein Absinken der Tension bis 530 mm Hg zu beobachten ist. Es bleibt schließlich ein geringer flüssiger, brauner Anteil zurück, welcher, wie gleich bemerkt sei, dimeres Keten ist. Die mehrmalige fraktionierte Destillation bei $0^\circ C$ des Anteiles mit einer Tension von 580—570 mm Hg führt schließlich zu einem *reinen* Gas.

Die Analyse wurde in der beschriebenen Weise¹⁶ ausgeführt.

1. Abgemessen: 5.42 cm^3 bei $0^\circ C$ und 760 mm Hg.
Gef.: $CO_2\ 0.006\text{ cm}^3$, $C_3O_2\ 5.42\text{ cm}^3$.
2. Abgemessen: 6.26 cm^3 bei $0^\circ C$ und 760 mm Hg.
Gef.: $CO_2\ 0.005\text{ cm}^3$, $C_3O_2\ 6.25\text{ cm}^3$.

Demnach ist das Gas vollkommen ketenfrei und enthält höchstens etwa 0.1% Kohlendioxyd. Ein Ketengehalt würde sich durch einen Fehlbetrag an titrierter Malonsäure *sehr* deutlich ausprägen.

Günstiger jedoch arbeitet man wie folgt: Man pumpt bei -95° das Keten ab und kontrolliert den Fortschritt der Reinigung durch

¹⁴ O. DIELS und K. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2555.

¹⁵ A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, Mh. Chem. **65** (1935) 405, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 95.

¹⁶ A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, l.c.

Beobachtung der Tension bei 0° C. Bei diesem Vorgang bemerkt man *keine* Bildung von dimerem Keten mehr, wonach sich ergibt, daß bei der angegebenen Temperatur eine sehr weitgehende, aber noch nicht vollständige Befreiung von Keten erfolgt. Bei dieser Arbeit ist der Verlust an Kohlensuboxyd sehr gering, und die Tension, die man hier erhalten kann, beträgt 590 mm Hg bei 0° C. Mit einem Verlust von etwa 90% Suboxyd läßt sich dieses Gas bei 0° C durch Abpumpen von den letzten Resten Keten befreien.

Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die Abkürzung der Zersetzungsdauer für die Ausbeuten an Suboxyd sich nur günstig auswirkt.

Ausgegangen von 100 g Diazetylweinsäureanhydrid:

	Dauer der Zersetzung	Rohgas	CO ₂	C ₂ O ₂	CH ₂ CO	
1.	75 Minuten	6500 cm ³	8%	83%	9%	bezogen auf
2.	2 Stunden	—	55%	19%	26%	Rohgas

Bemerkung: Die Gasprobe zu 1. wurde, ohne auszufrieren, direkt aus dem Gasraum gezogen; in 2. wurde die Gasprobe zur Analyse bei Gegenwart der flüssigen Phase entnommen.

Bei Versuch 1 beträgt die Ausbeute an Suboxyd, welches im Rohgas enthalten ist, bezogen auf Diazetylweinsäureanhydrid, 63%, an reinstem Gas 7%.

Die Tension dieses reinen Gases beträgt bei 0° C 573.5 mm Hg (korr.).

Bemerkung: Die Analyse der Gasmischung, die aus Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Keten besteht, erfolgt nach dem von A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER¹⁷ angegebenen Vorgang. Nachdem bekannt ist¹⁸, daß sich Keten mit Wasser nur zu Essigsäure umsetzt, bietet seine quantitative Ermittlung keine Schwierigkeit. Man titriert in der wässerigen Lösung (l. c. 17, S. 406) Essigsäure plus Malonsäure, aus dem abgemessenen Volumen der Gasmischung und dem Kohlendioxydgehalt folgt die Zusammensetzung der Gasmischung.

Das sorgfältig gereinigte Gas ist sehr haltbar. Es scheint ein Kohlensuboxyd, aus Diazetylweinsäureanhydrid hergestellt, falls es frei von Keten ist, stabiler zu sein als ein solches aus Malonsäure. Es ist zum Beispiel eine Gasprobe ein Jahr lang bei einem Druck von 120 mm Hg unverändert gestanden, andere Proben bei niedrigeren Drucken erwiesen sich als noch stabiler.

¹⁷ l. c.

¹⁸ H. STAUDINGER und H. K. KLEVER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 594.

Über die Einwirkung von aromatischen Sulfo- und Oxysulfosäuren auf α - und β -Aminosäuren

(2. Mitteilung)

Von

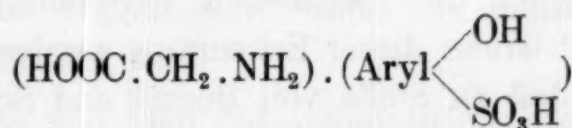
GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Es wird der Umsatz der Hippursäure bzw. des Glykolls mit verschiedenen Sulfosäuren des Benzols, seiner Homologen und des Naphthalins behandelt und die in der 1. Mitteilung vermutete Salz- bildung zwischen Sulfosäure und Aminosäure bestätigt. Des weiteren wird die Reaktion zwischen anderen α -Aminosäuren sowie einer β -Aminosäure studiert und gezeigt, daß diese Salzbildungsfähigkeit mit Sulfosäuren im allgemeinen sowohl den α - wie auch den β -Amino- säuren zukommt.

In der vor kurzem erschienenen 1. Mitteilung, betreffend die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure¹, konnte ich zeigen, daß diese Reaktionen nicht die erwarteten Sulfo- arylglykokolle ergeben, sondern mit größter Wahrscheinlichkeit zur Bildung von salzartigen Molekülverbindungen zwischen dem der Hip- pursäure entstammenden Glykokoll und den im Reaktionsverlauf ge- bildeten Oxysulfosäuren führen, Verbindungen der allgemeinen Formel:



Das Zustandekommen von Sulfoarylglykokollen hatte sich auf die Annahme gestützt, daß das phenolische Hydroxyl der Oxysulfo- säuren durch den Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure mit einem Aminwasserstoff des Glykokolls unter Wasserabspaltung reagiere. Nun zeigen aber die Reaktionsprodukte, wie in der genannten Mitteilung aus- führlich klargelegt ist, Eigenschaften, die mit größter Wahrscheinlich- keit auf das Nochvorhandensein des phenolischen Hydroxyls hindeu-

¹ GUIDO MACHEK, Mh. Chem. **65** (1935) 433, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 123.

ten; diese Tatsache eben zwingt uns, das Entstehen von Sulfoaryglykokollen bei dieser Reaktionsart auszuschließen. Das Hydroxyl der Oxysulfosäuren wird beim Umsatz mit dem Glykokoll offenbar nicht berührt. Wir vermuten in den Reaktionsprodukten vielmehr salzartige Verbindungen. Dann dürfen wir aber erwarten, daß auch aromatische Sulfosäuren, die kein Phenolhydroxyl enthalten, mit dem Glykokoll unter Bildung derartiger Stoffe reagieren können. Wird diese Erwartung durch die Versuche bestätigt, so ist damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Annahme eines salzartigen Charakters dieser Verbindungen gegeben. Aus diesem Grunde habe ich nun an Stelle von Oxybenzolen, Benzol, einige seiner Homologen und ebenso Naphthalin mit Hippursäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zum Umsatz gebracht und gestatte mir im folgenden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bekanntzugeben.

Die Versuche mit Benzol schienen zunächst negativ zu verlaufen. Trotzdem dieser Kohlenwasserstoff mit Hippursäure und einem genügenden Überschuß von Schwefelsäure bis zu 48 Stunden im Xylolbad erhitzt wurde, erwies sich der Hauptteil des Reaktionsproduktes nach seiner Reinigung als unveränderte Hippursäure, die als solche durch ihren Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunkt mit reiner Hippursäure identifiziert wurde. Auch konnte bei dieser Reaktion kein Freiwerden von Benzoessäure beobachtet werden, die Hippursäure wurde also merkwürdigerweise gar nicht gespalten. Weil aus den früheren Versuchen hervorging, daß vor allem die milde wirkenden Sulfosäuren hydrolysierend auf die Hippursäure einwirken, während, wie ein Parallelversuch ergab, konzentrierte Schwefelsäure die Hippursäure nicht oder nur sehr unvollständig spalten kann, mußte das Versagen der Versuche wohl auf die jedenfalls nur mangelhafte Bildung der Benzolsulfosäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden letztere geändert, und zwar derart, daß an Stelle von Benzol und Schwefelsäure in getrennter Reaktion dargestellte, reine Benzolsulfosäure mit der Hippursäure umgesetzt wurde, wobei es sich vorteilhaft erwies, für einen geringen Überschuß der Sulfosäure Sorge zu tragen. Nun konnte das Benzoylglykokoll nicht nur in gewünschter Weise gespalten, sondern im Zusammenhang damit auch die Bildung des Salzes zwischen dem frei gewordenen Glykokoll und der Benzolsulfosäure beobachtet werden. Mit diesem positiven Ergebnis erhielt nun auch der in der 1. Mitteilung vermutete Reaktionsverlauf dieser Umsetzungen eine weitere Stütze.

Zwei Homologe des Benzols, Toluol und *m*-Xylol liefern, der

bisher beobachteten Regel Folge leistend, wieder in Form ihrer Monosulfosäuren mit dem Glykokoll das salzartige Produkt, und zwar ohne daß es hier nötig war, die Sulfosäuren getrennt darzustellen. Sulfurierung, Spaltung der Hippursäure und folgende Salzbildung mit dem Glykokoll vollziehen sich in einer Reaktion, genau so wie wir es bei den Oxybenzolen beobachten konnten. An dem aus dem Toluol erhaltenen Produkt zeigt sich besonders schön das gute Kristallisationsvermögen dieser Salze, da hier bis zu einem Zentimeter große, wasserklare Kristallplatten erhalten wurden.

Schließlich wurde noch Naphthalin mit Hippursäure und Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Der Versuch ergibt das erwartete Salz zwischen der Naphthalinmonosulfosäure und dem Glykokoll, bei der üblichen Versuchsanordnung allerdings in verhältnismäßig schlechter Ausbeute. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß die erhaltene Säure (es handelt sich bei all diesen Versuchen ja um Stoffe mit saurem Charakter) zum Unterschied von allen bisherigen ein in kaltem Wasser relativ schwer lösliches Bleisalz liefert, wodurch ein großer Teil der Säure bei der im Verlauf der Aufarbeitung nötigen Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleikarbonat zugleich mit dem Bleisulfat ausgefällt wird. Die Ausbeute wird nahezu quantitativ, wenn (wie beim Benzol angegeben) zunächst β -Naphthalinsulfosäure dargestellt² und diese nun mit Hippursäure unter Umgehung von Schwefelsäure erhitzt wird. Die besten Erfolge wurden hier dann erzielt, wenn die Sulfosäure und die Benzoylaminosäure in äquimolekularem Verhältnis angewandt werden. Weiters ergab sich die Identität des aus Naphthalin, Hippursäure und Schwefelsäure erhaltenen Produktes mit dem aus β -Naphthalinsulfosäure und Hippursäure gewinnbaren. Bemerkenswert ist auch das hervorragende Spaltvermögen der β -Naphthalinsulfosäure auf die Hippursäure, wobei die Benzoesäure sofort in größter Reinheit erhalten wird.

Da zu erhoffen war, daß die α -Naphthalinsulfosäure ebenso mit dem Glykokoll gekuppelt werden kann, wurde sie nach FIERZ und WEISSENBACH dargestellt³ und mit der Hippursäure unter denselben Bedingungen wie das β -Isomer erhitzt. Auch hier entsteht das erwartete salzartige Produkt, das sich im Schmelzpunkt deutlich vom Glykokoll- β -Naphthalinsulfosäure-Komplex unterscheidet. Allerdings bereitet die Reindarstellung, vor allem das Umkristallisieren, erhebliche Schwierigkeiten, wie denn die Salzbildungsfähigkeit mit dem Glykokoll

² N. O. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1915) 751.

³ H. F. FIERZ und P. WEISSENBACH, Helv. chim. Acta 3 (1920) 312.

bei der α -Naphthalinsulfosäure erheblich geringer zu sein scheint wie bei der β -Säure.

Um auch in dieser Versuchsreihe eine Stütze für den salzartigen Charakter der hier erhaltenen Reaktionsprodukte zu haben, wurde, analog wie beim *m*-Kresolsulfosäureprodukt (siehe 1. Mitteilung, S. 435), an einem Beispiel, nämlich am β -Naphthalinsulfosäurekörper, eine alkalische Spaltung durchgeführt. Dabei konnte in der Tat das erwartete β -naphthalinsulfosaure Natrium isoliert werden.

Es ist selbstverständlich, daß alle hier beschriebenen Körper mangels eines phenolischen Hydroxyls mit Eisen-III-chlorid keine Farbreaktion zeigen.

In den bisnun mitgeteilten Versuchsreihen wurde ein und dieselbe α -Aminosäure, das der Hippursäure zugrunde liegende Glykokoll hinsichtlich seiner Salzbildungsfähigkeit mit Sulfosäuren geprüft. Auf Grund der dabei gewonnenen Erkenntnisse durfte angenommen werden, daß diese Fähigkeit keineswegs ein Spezifikum des Glykokolls, sondern im Prinzip den Aminosäuren überhaupt eigen ist, es sei denn, daß ihr amphoterer Charakter durch irgendwelche saure Komponenten beeinflußt erscheint. Diese berechtigte Vermutung wurde durch weitere Versuchsreihen, die mit anderen α -Aminosäuren und einer β -Aminosäure durchgeführt wurden, bestätigt.

Zur Verfügung standen mir Alanin, Leuzin und Tyrosin, also weitere Eiweißaminosäuren, sowie die β -Aminobuttersäure. Um auch hier einen möglichst umfassenden Einblick zu gewinnen, wurden als zweite Reaktionskomponenten je eine aromatische Oxysulfosäure, eine aromatische Sulfosäure und eine Sulfosäure eines kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoffes ausgewählt, nämlich Phenolsulfosäure, Toluolsulfosäure und β -Naphthalinsulfosäure. Letztere wurde jeweils als solche zur Reaktion gebracht, während die beiden ersteren nicht isoliert wurden, sondern in der nun schon mehrfach beschriebenen Art und Weise durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bzw. Toluol bei gleichzeitiger Gegenwart der betreffenden Aminosäure zum Umsatz gelangten. Bei dem Alanin waren alle drei Versuche positiv und ergaben in zufriedenstellender Ausbeute die erwarteten salzartigen Verbindungen zwischen ihm und den Monosulfosäuren des Phenols, Toluols und Naphthalins. Alle drei zeigen einen scharfen Schmelzpunkt. Der Umsatz des Leuzins mit Phenol und Schwefelsäure führte zu keinem Ergebnis, das Reaktionsprodukt zeigt auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Kristallisation. Dafür gelangen die Versuche, diese Aminosäure mit Toluol und Schwefelsäure bzw. mit β -Naphthalinsulfosäure zu paaren. In beiden Fällen entstehen die

erwarteten Salze, der Aminosäure-Sulfosäure-Komplex in monomolekularem Verhältnis. Nicht unerwartet war das Mißlingen der Versuche mit dem Tyrosin. Selbst die sonst sehr gut reagierende Toluolsulfosäure und die β -Naphthalinsulfosäure konnten mit dem Tyrosin nicht gebunden werden. Das Versagen dieser Reaktion dürfte beim Tyrosin wohl auf seinen durch die Oxyphenylgruppe bedingten relativ sauren Charakter zurückzuführen sein, der die Paarung mit den Sulfosäuren vereitelt.

Als Vertreter einer β -Aminosäure stand mir die β -Aminobuttersäure zur Verfügung, die sich sowohl beim Umsatz mit Phenol und Schwefelsäure als auch bei dem mit der β -Naphthalinsulfosäure zum salzartigen Molekülkomplex vereinen ließ, ohne dabei irgendwelchen Unterschied hinsichtlich Leichtigkeit der Bildung, Kristallisationsfähigkeit, scharfen Schmelzpunkts und guter Ausbeute im Vergleich mit den α -Aminosäuren zu zeigen. Zu bemerken ist, daß diesen Molekülkomplexen der der β -Aminobuttersäure eigene, unangenehme Geruch nicht mehr anhaftet. Sie sind absolut geruchlos. Befremdend und nicht erklärlich war das Mißlingen der Reaktion zwischen dieser β -Aminosäure und der Toluolsulfosäure (bzw. Toluol- und Schwefelsäure). Das Reaktionsprodukt war stickstofffrei, schwach grünlich gefärbt, zeigte keinen Schmelzpunkt und war äußerst schwer verbrennbar. Es dürfte sich um ein höher molekulares Produkt unbekannter Zusammensetzung handeln. Leider konnte der Versuch mangels weiterer β -Aminobuttersäuremengen nicht wiederholt werden, so daß die diesbezüglichen Angaben mit allem Vorbehalt gegeben seien.

Da die Mischungen Leuzin bzw. Alanin und β -Naphthalinsulfosäure bei der Temperatur des Xylolbades nicht zum Schmelzen kamen, wurde bei diesen Versuchen im Kölbchen über freier Flamme vorsichtig bis zum Schmelzen der Reaktionsmischung erhitzt.

Endlich wurde die Salzbildung zwischen der β -Aminobuttersäure und der β -Naphthalinsulfosäure auch durch bloßes Zusammengießen ihrer wässerigen Lösungen mit folgendem Einengen am Wasserbad versucht. Dabei kommt es zu einer reichlichen Kristallabscheidung, die im wesentlichen auch das gesuchte Salz darstellen dürfte. Allerdings gelang es trotz sechsmaligem Umkristallisieren aus Wasser nicht, eine einheitliche, von β -Naphthalinsulfosäure freie Substanz zu erhalten, während das übliche mehrstündige Schmelzen beider Komponenten im Xylolbad sofort zum reinen Salz führte.

Versuche.

Einwirkung von Benzolsulfosäure auf Hippursäure.

Die Benzolsulfosäure wurde durch 30stündiges Erhitzen gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Benzol am Wasserbad dargestellt. Die Isolierung erfolgte in üblicher Weise über das Bleisalz mit folgender Zersetzung mit Schwefelwasserstoff.

10 g Hippursäure werden mit 15 g Benzosulfosäure 24 Stunden im Xylolbad erhitzt. Es ergibt sich eine klare, helle Schmelze, die sich allmählich etwas bräunt. Beim Eintragen in Wasser fällt die Benzoesäure, schwach rötlich gefärbt, aus. Auch die wässrige Lösung ist rosa gefärbt und zeigt esterartigen Geruch, der nach dem Extrahieren mit Äther schwächer wird und nach dem Erhitzen mit Tierkohle ganz verschwindet. Die Lösung ist nun farblos. Nach weitgehendem Einengen kristallisieren 12 g rein weißer Substanz aus (das sind 92·17% der Theorie, bezogen auf Hippursäure). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der Körper bei 158—159° (korr.). Er stellt unregelmäßig gelagerte, farblose Blättchen dar.

4·366 mg Substanz gaben 6·662 mg CO₂, 1·797 mg H₂O
 12·289 mg " " 0·692 cm³ N (698 mm, 22°)
 4·417 mg " " 4·320 mg BaSO₄.

Ber. für C₈H₁₁O₅NS: C 41·18, H 4·76, N 6·01, S 13·75%.

Gef.: C 41·61, H 4·61, N 5·98, S 13·43%.

Werden gleiche Teile von Benzol und Schwefelsäure mit dem doppelten Gewicht an konzentrierter Schwefelsäure 48 Stunden im Xylolbad am Rückflußkühler erhitzt, so fällt beim Eingießen in Wasser keine Benzoesäure aus. Erst nach längerem Stehen scheidet sich eine rein weiße, kristallinische Substanz ab, die sich nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol als Hippursäure erweist. Schmelzpunkt 186·5—187·5°; Mischschmelzpunkt mit Hippursäure 188°.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Toluol (frisch destilliert), 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierte Schwefelsäure werden 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die Reaktionslösung enthält noch ungelöstes Toluol (durch längeres Erhitzen bis zum völligen Verschwinden der Toluolschichte dürfte die Ausbeute verbessert werden). Die Aufarbeitung geschieht so, wie bei

den Oxybenzolen in der 1. Mitteilung angegeben ist. Das Rohprodukt macht zirka 10 g aus (72·47% der Theorie). Ohne mit Alkohol zu waschen, wird sofort mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die in Stäbchen und Blättchen ausfallende Substanz schmilzt bei 200—201° (korr.). Aus der Mutterlauge der letzten Kristallisation scheidet sich der Körper nach mehrtägigem Stehen in großen 2—3 mm starken, wasserklaren Platten ab.

4·048 mg Substanz gaben 6·536 mg CO₂, 1·929 mg H₂O

9·772 mg „ „ 0·522 cm³ N (705 mm, 19°)

4·834 mg „ „ 4·550 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₅NS: C 43·69, H 5·30, N 5·67, S 12·97%.

Gef.: C 44·04, H 5·33, N 5·79, S 12·93%.

Einwirkung von *m*-Xylol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

Mengenverhältnisse, Versuchsbedingungen und Aufarbeitung sind analog wie beim Toluol. Der Körper kristallisiert in weißen, seidig glänzenden Kristallen. Die Kristallisationsfähigkeit ist bedeutend geringer als beim Toluolprodukt, so daß das Umkristallisieren mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Die analysenreine Substanz schmilzt bei 171·5—172·5° (korr.).

4·332 mg Substanz gaben 7·317 mg CO₂, 2·255 mg H₂O

9·268 mg „ „ 0·451 cm³ N (709 mm, 21°)

4·276 mg „ „ 3·738 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₅NS: C 45·95, H 5·79, N 5·36, S 12·28%.

Gef.: C 46·06, H 5·83, N 5·27, S 12·01%.

Einwirkung von Naphthalin und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure, 10 g Naphthalin (zirka 40%iger Überschuß) und 20 g konzentrierte Schwefelsäure werden 12 Stunden im Xylolbad erhitzt (Versuche mit nur 10 g konzentrierter Schwefelsäure, d. s. zirka 30% mehr, als eine Naphthalinmonosulfosäure benötigen würde, ergaben nur sehr geringe Ausbeuten). Es folgt die gewohnte Weiterverarbeitung. Die Ausbeute betrug hier nur 4 g (25·30% der Theorie) und konnte auch durch längeres Erhitzen im Xylolbad nicht gesteigert werden. Der wahrscheinliche Grund für diese unbefriedigende Ausbeute ist im theoretischen Teil dieser Abhandlung erörtert. Der Körper stellt sechseitige, farblose Platten dar, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 195—196° (korr.) schmelzen.

4·299 mg Substanz gaben 8·060 mg CO₂, 1·704 mg H₂O
 10·852 mg „ „ 0·480 cm³ N (723 mm, 17°)
 5·498 mg „ „ 4·597 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₂O₅NS: C 50·85, H 4·63, N 4·95, S 11·33%.
 Gef.: C 51·13, H 4·44, N 4·95, S 11·48%.

Wenn äquimolekulare Mengen von Hippursäure und β -Naphthalinsulfosäure mehrere Stunden (etwa 24) im Xylolbad erhitzt werden, das Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen, nach dem Abfiltrieren die ausgeschiedene Benzoesäure ausgeäthert und schließlich bis zur Kristallisation eingengt wird, ist die Ausbeute praktisch quantitativ, nämlich 93·6% der Theorie. Das so gewonnene Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren auch bei 195—196°; der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit der aus dem Naphthalin selbst erhaltenen liegt bei 194—196°, wodurch die Identität erwiesen und klar gemacht ist, daß bei ersterem Verfahren ebenfalls die β -Naphthalinsulfosäure mit dem Glykokoll gekuppelt ist.

Spaltung des Glykokoll- β -Naphthalinsulfosäure-Komplexes durch Kalilauge.

5 g der Substanz werden nach ihrer Auflösung in Wasser mit 2·5 g Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei sofort ein rein weißer Körper ausfällt. Nach starker Verdünnung wird in der Wärme gelöst, mit der berechneten Salzsäuremenge angesäuert und ein wenig eingengt. Schon nach kurzem Eindampfen kommt es wieder zum Ausfall des weißen Körpers, der nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich aus heißem Wasser so oft umkristallisiert wird, bis die Mutterlauge chlorfrei ist. Der so erhaltene Stoff stellt farblose Blättchen dar und ist frei von Stickstoff und Chlor. Die Annahme, daß es sich um das Natriumsalz der β -Naphthalinsulfosäure handle, wird durch die Analyse bestätigt.

8·010 mg Substanz gaben 2·461 mg Na₂SO₄.

Ber. für C₁₀H₇O₃SNa: Na 9·99%.

Gef.: Na 9·95%.

Einwirkung von α -Naphthalinsulfosäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure werden mit 14 g α -Naphthalinsulfosäure (zirka äquimolekular) 24 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die Schmelze wird in üblicher Weise weiterverarbeitet. Beim Einengen erfolgt erst nach mehr-

tägigem Stehen eine Ausscheidung. Das Umkristallisieren aus Wasser bereitet erhebliche Schwierigkeiten und gelingt erst nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, was allerdings erhebliche Verluste mit sich bringt. Überdies muß die Substanz zwecks Entfernung von freier α -Naphthalinsulfosäure mit Äther extrahiert werden. Nach neuerlichem dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Spieße, die bei 170—171° (korr.) schmelzen, nachdem sie allerdings schon bei etwa 140° erweichen.

4.443 mg Substanz gaben 8.330 mg CO₂, 1.841 mg H₂O

8.622 mg „ „ 0.406 cm³ N (701 mm 23°)

4.075 mg „ „ 3.267 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₃O₅NS: C 50.85, H 4.63, N 4.95, S 11.33%.

Gef.: C 51.12, H 4.64, N 5.01, S 11.01%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Alanin.

6 g Alanin (Kahlbaum), 10 g Phenol (zirka 40%iger Überschuß), 20 g konzentrierte Schwefelsäure erhitzt man 24 Stunden im Xylolbad. Aus der nach dem gewohnten Weiterverarbeiten eingedampften Lösung des Reaktionsproduktes kristallisiert die Substanz nach zweitägigem Stehen in großen Kristallpolstern aus (70% der Theorie, bezogen auf Alanin); eine schwache Rosafärbung verschwindet beim Kochen mit Tierkohle. Die Substanz zeigt im allgemeinen analoge Eigenschaften wie das entsprechende Glykokollsatz. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 179.5—180.5° (korr.).

5.809 mg Substanz gaben 8.801 mg CO₂, 2.545 mg H₂O

9.072 mg „ „ 0.447 cm³ N (705 mm, 20°)

4.994 mg „ „ 4.422 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41.04, H 4.98, N 5.32, S 12.18%.

Gef.: C 41.32, H 4.90, N 5.33, S 12.16%.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Alanin.

Mengenverhältnisse wie beim vorhergehenden Versuch. Reaktionsdauer 32 Stunden. Ausbeute 54% der Theorie. Die Substanz kristallisiert in großen Platten, deren Schmelzpunkt bei 193.5—195° (korr.) liegt.

4.715 mg Substanz gaben 7.977 mg CO₂, 2.393 mg H₂O

8.545 mg „ „ 0.428 cm³ N (707 mm 22°)

5.105 mg „ „ 4.483 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₅NS: C 45.95, H 5.79, N 5.36, S 12.28%.

Gef.: C 46.14, H 5.68, N 5.39, S 12.06%.

Einwirkung von β -Naphthalinsulfosäure auf Alanin.

Ein Gemenge von 3 g Alanin und 10.5 g β -Naphthalinsulfosäure (20%iger Überschuß) werden, da das Schmelzen trotz überschüssiger Naphthalinsulfosäure bei der Xylolbadtemperatur nicht zu erzielen ist, über freier Flamme im Kölbchen vorsichtig geschmolzen. Einige Zeit hindurch wird noch im Xylolbad belassen, die Schmelze hernach in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und dann im Wasserbad eingeeengt; es werden 6.9 g des Salzes, d. s. 69% der Theorie, erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmelzen die so erhaltenen, farblosen Blättchen bei 227° (schon bei 224° bildet sich der Meniskus bei noch trüber Schmelze).

4.855 mg Substanz gaben 9.302 mg CO₂, 2.303 mg H₂O
 8.325 mg „ „ 0.356 cm³ N (707 mm, 23°)
 4.725 mg „ „ 3.631 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₅O₅NS: C 52.49, H 5.09, N 4.71, S 10.79%.
 Gef.: C 52.27, H 5.31, N 4.59, S 10.56%.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Leuzin.

3.7 g Leuzin (Kahlbaum, synthetisch), 5 g Toluol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure erhitzt man 24 Stunden im Xylolbad. Nach bekannter Aufarbeitung, wobei man vor allem beim Einengen ein zu hohes Erhitzen peinlich vermeidet, kristallisieren 6.1 g (71.3% der Theorie, bezogen auf Leuzin) der Substanz in Form wasserklarer Blättchen aus. Schmelzpunkt 153—153.5° (korr.) nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser.

4.277 mg Substanz gaben 8.097 mg CO₂, 2.754 mg H₂O
 10.993 mg „ „ 0.464 cm³ N (718 mm, 23°)
 4.898 mg „ „ 3.774 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₂₁O₅NS: C 51.45, H 6.98, N 4.62, S 10.57%.
 Gef.: C 51.63, H 7.21, N 4.60, S 10.58%.

Einwirkung von β -Naphthalinsulfosäure auf Leuzin.

Wie bei dem entsprechenden Alaninversuch muß bei 25%igem Überschuß der Naphthalinsulfosäure das Gemenge der letzteren mit der Aminosäure im Kölbchen über freier Flamme erhitzt werden, um es zum Schmelzen zu bringen. Die Verarbeitung der Reaktionsschmelze

erfolgt ebenso wie beim Alamin. Die Substanz kristallisiert in farblosen Nadeln (Mikroskop) aus (65—66% Ausbeute) und schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 202—203° (korr.).

4.498 mg Substanz gaben 9.383 mg CO₂, 2.504 mg H₂O

8.822 mg „ „ 0.338 cm³ N (705 mm, 20°)

5.166 mg „ „ 3.527 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₆H₂₁O₅NS: C 56.60, H 6.24, N 4.13, S 9.45%.

Gef.: C 56.89, H 6.23, N 4.14, S 9.38%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf β -Aminobuttersäure.

4 g β -Aminobuttersäure werden mit 5 g Phenol (40%iger Überschuß) und 10 g konzentrierte Schwefelsäure durch 24 Stunden hindurch im Xylolbad erhitzt. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes ist auch bei dieser β -Aminosäure gleich wie bei den α -Aminosäuren. Der in guter Ausbeute erhaltene Körper kristallisiert aus Wasser in derben Platten aus, gibt die übliche Eisen-III-chloridreaktion und ist vollständig geruchlos; nach mehrtägigem Stehen werden die klaren Kristalle undurchsichtig und bekommen fettigen Glanz, ohne einen anderen analytischen Befund zu ergeben. Schmelzpunkt 182—183° (korr.).

4.649 mg Substanz gaben 7.407 mg CO₂, 2.195 mg H₂O.

8.243 mg „ „ 0.384 cm³ N (708 mm, 23°)

5.171 mg „ „ 4.242 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₆NS: C 43.29, H 5.45, N 5.05, S 11.57%.

Gef.: C 43.45, H 5.28, N 5.01, S 11.26%.

Einwirkung von β -Naphthalinsulfosäure auf β -Aminobuttersäure.

Die β -Naphthalinsulfosäure gelangt in 20%igem Überschuß mit der β -Aminobuttersäure zur Reaktion, wobei die Schmelze hier schon bei der Temperatur des Xylolbades erzielbar ist. Reaktionsdauer und Verarbeitung entspricht dem vorhergehenden Versuch. Die Ausbeute betrug 55.2%, bezogen auf β -Aminobuttersäure. Die zu Kristallplatten vereinten Stäbchen und Blättchen schmelzen bei 157—158° (korr.).

4.201 mg Substanz gaben 8.310 mg CO₂, 1.990 mg H₂O

9.075 mg „ „ 0.377 cm³ N (708 mm, 19°)

5.131 mg „ „ 3.759 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₇O₆NS: C 53.98, H 5.51, N 4.50, S 10.30%.

Gef.: C 53.95, H 5.30, N 4.52, S 10.06%.

Wie bereits im theoretischen Teil der Abhandlung angeführt ist, ergab die bloße Mischung der wässrigen Lösung beider Komponenten (Sulfosäure und Aminosäure) trotz mehrmaligem Umkristallisieren kein reines einheitliches Salz.

Über die Eigenschaften, wie Löslichkeitsverhältnisse u. dgl., der hier behandelten Körper wurden keine näheren Mitteilungen gemacht, da sie darin im allgemeinen mit den Stoffen, die in der 1. Mitteilung beschrieben sind, übereinstimmen und durch keine Sonderheiten, deren Erwähnung zweckdienlich wäre, ausgezeichnet werden.